Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Breslau.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Spannungsreihe in nichtwässerigen Lösungsmitteln

mit einem Anhang über

Flüssigkeitsketten und Oxydations-Reduktionspotentiale in Pyridin.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau,

eingereicht und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

Joseph Neustadt

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Am Mittwoch, den 4. August 1909, Vormittag 11 Uhr im Musiksaal der Universität.

Vortrag:

Neuere Forschungen über die Hydrate in Lösung

und

Promotion.

Druck von Graß, Barth & Comp (W. Friedrich) in Breslau 465 09

Veröffentlicht mit Genehmigung der

hohen philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau.

Referent:

Professor Dr. Gadamer.

Das mündliche Examen

hat stattgefunden am 21. Juli 1909.

Meinen lieben Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1908 bis April 1909 in dem chemischen Laboratorium der Universität Breslau ausgeführt.

Herr Professor **Dr. Abegg**

gab mir die Anregung zu meiner Arbeit und stand mir auch während ihrer Ausführung in liebenswürdigster Weise mit Rat und Tat zur Seite. Das Interesse, das er meinen Studien entgegengebracht hat und seine stete Förderung meiner wissenschaftlichen Ausbildung verpflichten mich ihm zu dauerndem Dank.

Ebenso danke ich

Herrn Privatdozent **Dr. Sackur**

für die immer bereitwillige Unterstützung, die er meiner Arbeit zuteil werden ließ und die für ihr Gelingen von großem Wert war, aufs herzlichste.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548214_0047

Einleitung.

Ein wichtiges Problem der physikalischen Chemie ist die Frage der Anwendung der für verdünnte wässerige Lösungen gefundenen Gesetzmäßigkeiten auf nichtwässerige Lösungsmittel. Die van't Hoffsche Theorie der verdünnten Lösungen sieht von der Natur des Lösungsmittels gänzlich ab und betrachtet es lediglich als das Medium, in dem sich Moleküle und Ionen ungehindert bewegen können. Indessen zeigte es sich, daß die Gesetze, die man für wässerige Lösungen aufgestellt hatte, teilweise nur schlecht auf nichtwässerige Lösungen anwendbar schienen. Daß diese Gesetze und Formeln, auf nichtwässerige Lösungen ausgedehnt, oft eine gewisse Modifikation erfahren müssen oder nur beschränkt gültig sein werden, kann eigentlich nicht Wunder nehmen. Jedes Lösungsmittel kann ja auf die verschiedenste Art und Weise auf den gelösten Stoff einwirken; es kann ihn sowohl in Ionen dissoziieren als auch eine Vereinigung von Molekülen oder Ionen zu Komplexen hervorrufen, ihn assoziieren; schließlich kann es sich selbst mit dem gelösten Stoff zu neuen Molekülgruppen vereinigen, die dann wieder eine Dissoziation erfahren können.

Diese Dissoziations- resp. Assoziationsfähigkeit eines Lösungsmittels hängt sowohl von der Konstitution des Lösungsmittels, wie des gelösten Stoffes ab, so daß

sich z. B. mit dem Wechsel des Elektrolyten auch Dissoziations- und Assoziationsfähigkeit des Lösungsmittels ändern können. So dissoziiert z. B. Ameisensäure die Alkalisalze stark, während sie Säuren assoziiert, z. B. Chlorwasserstoff zu $(HCl)_2$[1]). Die Ursache der dissoziierenden Kraft kann sowohl in den physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels selbst, wie in der chemischen Affinität zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff liegen, denn einerseits kennen wir Beziehungen der dissoziierenden Kraft zur Dielektrizitätskonstanten, dem Assoziationsfaktor, der inneren Reibung etc., andererseits deuten z. B. die Verbindungen des gelösten Stoffs mit dem Lösungsmittel auf einen Einfluß der chemischen Affinität hin. Eine sehr nahe Beziehung besteht zwischen dem Dissoziationsvermögen, also der ionisierenden Kraft des Lösungsmittels, und seiner Dielektrizitätskonstanten, die, wie Thomson[2]) und Nernst[3]) ausführten, einander parallel gehen müssen: Je größer die Dielektrizitätskonstante ist, desto geringer wird auch die elektrostatische Anziehung der Ionen sein, desto näher werden sie einander kommen können, ohne ihre Ladungen auszugleichen. Dieser Satz ist wohl in fast allen untersuchten Fällen aufs beste bestätigt worden; die vermeintlichen Ausnahmen, z. B. in flüssigem Ammoniak[4]) erklären sich jedenfalls daraus, daß die Dielektrizitätskonstante nicht mit dem schwerer zu berechnenden Dissoziationsgrad, sondern mit der molekularen Leitfähigkeit bei noch nicht vollständiger Dissoziation verglichen wurde, wo ja auch die in flüssigem Ammoniak größeren Wandungsgeschwindig-

[1]) Zanninovich, Gazz. chim. ital. 26,1 1896. [2]) Phil. Mag. 36, 1893. [3]) Z. f. phys. Ch. 13, 1894. [4]) Journ. of the phys. Ch. 13, 1897.

keiten der Ionen eine große Erhöhung der Leitfähigkeit hervorrufen können. Ausgedehnte Untersuchungen von Franklin und Kraus[1]), bei denen der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit erreicht wurde, zeigten dann, daß der Nernstsche Satz auch für flüssiges Ammoniak Gültigkeit hat.

Wie die Dissoziationsfähigkeit scheint auch die Assoziationsfähigkeit in Beziehung zur Dielektrizitätskonstanten zu stehen; so nimmt z. B. Dutoit an[2]), daß die Energie, die der Elektrolyt braucht, um sich in Ionen zu spalten, von der Polymerisation des Lösungsmittels herrührt, daß also überhaupt nur polymerisierte Lösungsmittel eine Dissoziation hervorrufen können. Diese Annahme scheint jedoch — was auch Abegg[3]) betont — nicht richtig, da z. B. Lösungsmittel mit kleiner Assoziation, aber hoher Dielektrizitätskonstante (Nitrobenzol, Benzonitril, Furfurol) dissoziierend wirken, andere dagegen mit starker Assoziation, aber kleiner Dielektrizitätskonstante (Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure), selbst starke Elektrolyte wie Jodkalium, Jodnatrium etc. nicht mehr zu dissoziieren imstande sind[4]). Erwähnenswert ist auch das Verhalten von flüssigem Stickstofftetroxyd, das die Elektrolyte nicht dissociiert, sondern assoziiert[5]).

Noch weniger gut bekannt sind die Beziehungen der Dielektrizitätskonstante zu der Verdampfungswärme, der spezifischen Wärme, Schmelzwärme etc. — Einen

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 21,1 1899, 23 1900. [2]) Dutoit und Aston, Compt. rend 125, 1897. [3]) Z. f. Elektroch. 5, 1888, 99. [4]) Euler, Z. f. phys. Ch. 28, 1899. [5]) Bruni und Berti Gazz. chim. ital. 30,2 1900. Frankland und Farmer, Jahrb. d. Elektroch. 8, 1902.

großen Einfluß, nicht sowohl auf die dissoziierende Kraft, als auf die Beweglichkeit der Ionen und darum auf die Größe des Grenzwertes der molekularen Leitfähigkeit übt auch die Zähigkeit des Lösungsmittels aus. Während Dutoit[1]) den Satz aufstellte, daß der Grenzwert der Leitfähigkeit umgekehrt proportional der Zähigkeit sei, fand Walden[2]) die Beziehung: das Produkt aus dem Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit in die innere Reibung ist eine für jeden Stoff spezifische Konstante, unabhängig vom Lösungsmittel und von der Temperatur. Ferner fand Walden, indem er seine Untersuchungen auf einen einzigen Stoff beschränkte, eine Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstante und dem Volumen, bei dem die Dissoziation gleich ist; er findet, daß in diesem Fall das Produkt aus der Dielektrizitätskonstante in die Kubikwurzel des Volumens konstant ist[3]).

Wie bereits erwähnt, ist auch die chemische Affinität zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff für die Dissoziation maßgebend. Von Ciamician[4]) wurde die Hypothese aufgestellt, daß die elektrolytische Dissoziation dadurch zustande komme, daß Moleküle des Lösungsmittels das eine Ion des Elektrolyten oder auch beide umschließen, sodaß die Ionen von einer Atmosphäre des Mediums umgeben seien. Nach Werner[5]) besteht die Funktion des Wassers darin, sich mit dem Metallatom des gelösten Metallsalzes zu vereinigen, wobei die Säurereste als Ionen in Freiheit gesetzt werden. Grundbedingung für das Zustandekommen

[1]) Dutoit und Friederich, Bull. Soc. Chim. Paris (3) 19. [2]) Z. f. phys. Chemie 54, 55 1906. [3]) Z. f. phys. Ch. 54, 1906. [4]) Gazz. chim. ital. 21,1 1890. [5]) Z. f. anorg. Chem. 3 1893, 15 1897.

einer Dissoziation ist demnach nach Werner die Fähigkeit des Metallatoms, mit den Molekülen des Lösungsmittels zusammenzutreten. Nach Brühl[1]) können nur die Lösungsmittel, die mehrwertige Elemente mit ungesättigten Valenzen enthalten, dissoziierend wirken. Carrara erklärt sich das Zustandekommen der Dissoziation folgendermaßen[2]): „Der Ionisationsvorgang beginnt, indem sich das Lösungsmittel getrennt mit den positiven und negativen Teilen der Moleküle des Gelösten verbindet. Sobald alle möglichen latenten Atomvalenzen gesättigt sind, dann sind diese Teile für den Ionenzustand frei; die elektrostatische Anziehung zwischen den entgegengesetzten Ionen, welche ihre freie Bewegung zu verringern und sie wieder im Molekül zu vereinigen strebt, wird um so kleiner, je größer die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist. So können die entgegengesetzt geladenen Ionen in einem Lösungsmittel von hoher Dielektrizitätskonstante in einem viel kleineren Abstand bestehen als in einem Lösungsmittel von niedrigerer Dielektrizitätskonstante. Daher wird man vom ersten Lösungsmittel ein kleineres Volumen als vom zweiten gebrauchen, um denselben Dissoziationsgrad erreichen zu können." Diesem Erklärungsversuch liegt die Annahme zugrunde, daß die Lösungen lose Verbindungen zwischen der gelösten Substanz und dem Lösungsmittel sind. Mit Hilfe dieser Auffassung führt Abegg in seiner Theorie der Molekularverbindungen[3]) Dissoziation und auch Polymerisation und Komplexbildungen auf besondere Molekularverbindungen

1) Z. f. phys. Chem. 18 1895, 27 1898, 30 1899. 2) Elektroch nichtwäss. Lös. S. 15. 3) Z. f. anorgan. Ch. 39, 1904.

mit dem Lösungsmittel zurück. Die Verbindung der Ionen mit dem Lösungsmittel scheint eine ganz allgemeine, nicht nur auf Wasser beschränkte Erscheinung zu sein. Wie in wässerigen Lösungen die Existenz von Hydraten wahrscheinlich gemacht ist[1]), so geben auch die nichtwässerigen Lösungsmittel wohldefinierte Verbindungen mit dem gelösten Stoff, z. B. Pyridin, Aceton[2]) Alkohole[3]) Aether und Aceton[4]) flüssiges Ammoniak[5]) flüssiges Schwefeldioxyd[6]) etc.

Im folgenden seien noch kurz die Versuche besprochen, die darauf hinzielen, die elektrochemischen Grundgesetze auf ihre Anwendbarkeit auf nichtwässerige Lösungsmittel zu untersuchen. Das wichtigste elektrochemische Gesetz, das Gesetz von Faraday, ist nicht allzu oft auf seine Gültigkeit in nichtwässerigen Lösungen geprüft worden. In den Fällen jedoch, in welchen es untersucht worden ist[7]) wurde seine strenge Gültigkeit nachgewiesen. Der von Cady bei Auflösung von Natriummetall in flüssigem Ammoniak beobachtete abweichende Fall[8]) scheint durch Kraus[9]) seine Aufklärung gefunden zu haben.

Nicht so gut hat sich das Kohlrausch'sche Gesetz von der unabhängigen Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen auf die nichtwässerigen Lösungen anwenden

---

[1]) Jones und seine Schüler amer. chem. Journ. 23, 31, Z. f. phys. Ch. 49. [2]) Werner, Z. f. anorg. 15, 1897. [3]) Jones und Getman, Z. f. phzs. Ch. 49, 1904. [4]) Archibald und Mc. Intosh Jahrb. der Elektrochemie 11. [5]) Franklin und Kraus, Amer. chem. Journ. 21, 1891. [6]) Walden und Centnerszwer, Z. f. anorg. Ch. 30, 1902. [7]) Kahlenberg, Journ. of the phys. Ch. 4, 1900, Richards und Newsome Stull, Z. f. phys. Ch. 42, 1903; Auerbach, Z. f. anorg. Ch. 28, 1901. [8]) Journ. of. the phys. Ch. 1 [9]) Journ. Amer. Soc. 1909.

lassen. Während es z. B. Dutoit[1]) für Aceton und Walden[2]) für Acetonitril und Epichlorhydrin, Carrara auch für Methylalkohol bestätigt finden, ließ es sich — im Gegensatz zu Franklin und Cady[3]) — für Lösungen in flüssigem Ammoniak[4]) und Schwefeldioxyd[5]) nicht nachweisen. Auch macht z. B. Carrara[6]) die Beobachtung, daß in Methylalkohol einige Ionen je nach dem Salze, dem sie angehören, eine verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit besitzen.

Auch die Auffindung eines Grenzwertes der molekularen Leitfähigkeit ist oft mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Die meistens im Verhältnis zu Wasser recht geringe Dissoziationskraft der organischen Lösungsmittel bringt es mit sich, daß vollkommene Dissoziation oft erst bei einer Verdünnung eintritt, bei welcher die spezifische Leitfähigkeit der Lösung schließlich eine Größenordnung erhält, die nicht mehr allzuweit von der spezifischen Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels entfernt ist. Oft zeigen auch die Lösungen bei wachsender Verdünnung kein Bestreben, einen Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit anzunehmen, sondern sie erreichen ein Maximum, um dann bei wachsender Verdünnung wieder zu sinken. Grund hierfür sind vielleicht[7]) chemische Umsetzungen, die durch das Platinschwarz der Elektroden oder aber auch durch blanke Platinelektroden hervorgerufen werden.

Noch widersprechendere Resultate liefert die Untersuchung des Verdünnungsgesetzes. Selbst bei Unter-

1) Dutoit und Levier, Journ. de Chim. phys. 3. 2) Z. f. phys. Ch. 54. 3) Amer. chem. Journ. 26, 1904. 4) Legrand, Jahrb. d. Elektroch. 8, 1901. 5) Walden und Zentnerszwer, Z. f. anorg. Ch. 30, 1902. 6) Gazz. chim. ital. 27,1 1897. 7) Dutoit und Levier, Journ. de Chim. phys. 3, 1905.

suchungen im gleichen Lösungsmittel finden sich große Unterschiede in den Versuchsresultaten. Wildermann[1]) findet das Gesetz für Aethylalkohol anwendbar. Cohen[2]) und Lincoln[3]) behaupten das Gegenteil. Godlewski findet es für Aethyl- und Methylalkohol, Carrara für Methylalkohol gut passend. Dagegen bewährt es sich nach den Untersuchungen von Walden und Centnerszwer[4]) für flüssiges Schwefeldioxyd nicht.

Überführungszahlen sind bisher in der Hauptsache nur in alkoholischen und alkoholisch-wässerigen Lösungen gemessen worden. Einige Messungen existieren auch in Pyridin, Acetonitril[5]), flüssigem Ammoniak[6]) etc. Bei der Untersuchung in Methylalkohol findet Carrara, daß die Überführungszahl der Ionen eines Elektrolyten einem Grenzwert zustrebt, der vom Lösungsmittel unabhängig ist.

Besonders schwierig gestaltet sich die Bestimmung des Dissoziationsgrades in nichtwässerigen Medien. Zwar ist es ziemlich leicht, sich qualitativ darüber Aufschluß zu holen, ob ein Stoff in einem Lösungsmittel dissoziiert ist oder nicht; jedoch scheitert die quantitative Feststellung oft, teils an den Schwierigkeiten der osmotischen Methode infolge der oft nur geringen Löslichkeit der Stoffe in organischen Lösungsmitteln, teils, wie schon erwähnt, an der Unmöglichkeit mit Hilfe der Leitfähigkeiten einen Grenzwert zu bestimmen, der vollständiger Dissoziation entspricht, besonders jedoch an den Widersprüchen, die die Kombination beider

[1]) Z. f. phys. Chemie 14. [2]) Z. f. phys. Ch. 25. [3]) Journ. of the phys. Ch. 3. [4]) Z. f. anorg. Ch. 30. [5]) Schlundt, Journ. of the phys. chem. 6, 1902. [6]) Franklin und Cady, Amer. chem. Journ. 26, 1904.

Methoden zeigt. Die ionisierende Kraft kann, wie Carrara sagt[1]), nur dadurch gemessen werden, daß man die Volumina vom Lösungsmittel miteinander vergleicht, die notwendig sind, um denselben Dissoziationsgrad zu erhalten. Häufig nimmt das Molekulargewicht, wenn man es auf osmotischem Wege berechnet, nicht ab, sondern zu, z. B. bei Zinkbromid und Kupferbromid in Methylsulfid[2]). Fast immer bestehen große Differenzen, je nachdem man die Dissoziation mit Hilfe der Siedepunkterhöhungsmethode oder mit Hilfe elektrischer Leitfähigkeit zu bestimmen versucht. Dieser Unterschied in den Resultaten je nach der Versuchsmethode scheint geeignet, auf die Theorie der elektrolytischen Dissoziation einen Schatten zu werfen. Es ist jedoch möglich, auch diese Ausnahmen in die Theorie einzureihen. Haben wir z. B.[3]) in der Lösung eines binären Elektrolyten 100 Moleküle gelöst und von diesen 50 in einfache Ionen dissoziiert und 50 zu Doppelmolekülen assoziiert, so wird man nach der osmotischen Methode eine Dissoziation von 25 %, nach der elektrischen eine Dissoziation von 50 % berechnen: wären dagegen alle Moleküle zu Doppelmolekülen assoziiert und dann so dissoziiert, daß immer ein komplexes und ein einfaches Ion entstehen möge, so würde die osmotische Methode ein normales Molekulargewicht, die elektrische eine Dissoziation von 50 % ergeben.

Die Versuche, die bisher gemacht wurden, um die Theorie der galvanischen Kette auf nichtwässerige Lösungen auszudehnen, sind nicht sehr zahlreich, aber

---

[1]) Gazz. Chim. ital. 27, 1 1897. [2]) Werner, Z. f. anorg. Ch. 15 1891. [3]) Carrara Gazz. Chim. ital. 24, 2 1894 Wildermann, Berichte 26, 2, 3.

sie waren es vor allem, die Angriffe auf die elektrolytische Dissoziationstheorie hervorgerufen haben. Besonders Kahlenberg[1]) fühlte sich veranlaßt, auf Grund seiner Messungen die Richtigkeit der Theorie oder vielmehr ihre Brauchbarkeit zu verneinen. Zum besseren Verständnis seiner Einwände sei hier kurz die Nernstsche Theorie der galvanischen Kette besprochen. Haben wir ein Metall, das in die Lösung eines seiner Salze eintaucht, so entsteht an der Berührungsschicht von Metall und Lösung eine Potentialdifferenz, die Nernst[2]) folgendermaßen berechnet: Es sei A die Arbeit, die bei der Auflösung eines elektrochemischen Grammaequivalentes des Elektroden Metalles im betreffenden Elektrolyten geleistet werden möge, wenn der osmotische Druck der einwertigen Ionen p beträgt; dann ist offenbar A = E, wenn E die gesuchte Potentialdifferenz bedeutet. Lassen wir p in p + dp übergehen, so wird sich A in A + dA und entsprechend E in E + dE verwandeln. Lassen wir jetzt ein elektrochemisches Grammaequivalent sich auflösen, so ist dA einfach gleich der Arbeit, die geleistet wird, wenn wir das elektrochemische Grammaequivalent vom Druck p + dp auf den Druck p bringen; diese beträgt aber p · dv (v ist das Volumen des elektrochemischen Grammaequivalentes in der Lösung). Somit wird

$$dE = dA = p \cdot dv = -RT\frac{dp}{p},$$

oder integriert

$$E = \int -RT\frac{dp}{p} = -RT\ln p + \text{konst.}$$

oder umgeformt:

$$E = -RT\ln\frac{P}{p},$$

[1]) Vortrag auf dem Elektrikerkongreß in St. Louis 1904.
[2]) Theor. Ch. 5. Aufl. S. 735.

wenn wir für konst. RTlnP setzen, worin P ebenfalls eine Konstante bedeutet. E wird = 0, wenn P = p wird. P nennen wir die elektrolytische Lösungstension; sie ist gleich dem osmotischen Druck derjenigen Ionenkonzentration, bei der die Potentialdifferenz verschwindet. — Kahlenberg fand nun bei Messungen von Ketten der Art:

$$Ag \mid Ag\,NO_3 \text{ in Pyridin} \mid Ag\,NO_3 \text{ in Wasser} \mid Ag$$

Potentialdifferenzen, die sich nicht mehr auf Rechnung der verschiedenen Ionenkonzentrationen in den beiden Medien setzen ließen. Die zu große Potentialdifferenz ist nur so zu erklären, daß der Lösungsdruck vom Lösungsmittel abhängig ist.

Kahlenberg folgert aus dieser Veränderlichkeit von P, daß die Nernstsche Theorie falsch sein muß, da ja in der Nernstschen Formel das Lösungsmittel nicht vorkommt. Er vergißt dabei aber ganz, daß die Größe P nur eine Integrationskonstante vorstellt, die zwar von der Konzentration unabhängig ist, aber von der Temperatur und ebenso auch vom Medium abhängig sein kann. Daß die Veränderlichkeit von P durchaus kein Widerspruch gegen die Nernstsche Theorie ist, geht vielleicht noch klarer aus einer energetischen Ableitung Luthers hervor, die darum ebenfalls hier angeführt werden mag[1]). Die freie Energie eines Mols Metall auf dem Potential O sei A_{Me}, dann wird sie auf dem Potential π bekanntermaßen den Wert $A_{Me} + F\pi_{Me}$ annehmen, wo F die elektrochemische Einheit der Elektrizitätsmenge gleich 96540 Coulombs bedeutet. Ist das Metall im Gleichgewicht mit seiner Ionen

[1]) Z. f. phys. Ch. 19.

lösung und bedeutet $\overset{+}{A}$ die freie Energie eines Mols Kationen auf dem Potenial 0, $\overset{+}{c}$ die Ionenkonzentration, so gilt die Gleichung:

$$A_{Me} + F\pi_{Me} = \overset{+}{A} + RT\ln \overset{+}{c} + F\pi_{Lsg},$$

wofür wir schreiben können:

$$\pi_{Lsg} - \pi_{Me} = \frac{1}{F}\left(A_{Me} - \overset{+}{A} - RT\ln \overset{+}{c}\right)$$

Setzen wir $c = 1$, so erhalten wir:

$$\frac{A_{Me} - \overset{+}{A}}{F} = \pi_{Lsg} - \pi_{Me} = \pi$$

gleich dem Potentialsprung zwischen einem Metall und seiner Ionenlösung von der Konzentration 1.

Setzen wir

$$A_{Me} = RT\ln a,\ \overset{+}{A} = RT\ln b$$

so erhalten wir:

$$\pi = \frac{RT}{F}\ln\frac{a}{b}.$$

Wir sehen, daß die Formel identisch ist mit der Nernstschen Formel, wenn

$$\frac{a}{b} = P.$$

In der Formel ist a eine dem Metall eigentümliche, vom Lösungsmittel unabhängige Konstante, b ist dagegen als Maß für die freie Energie der Metallkationen in einer Lösung vom Medium abhängig, d. h. die Lösungstension ist variabel mit dem Lösungsmittel.

Allerdings ist es auch möglich, die Veränderung des Potentialsprunges Metall-Metallion allein auf eine Veränderung der Ionenkonzentration zurückzuführen, wenn man sich vergegenwärtigt, daß für die Größe des Potentialsprunges nur die freien Metallionen, nicht aber die mit dem Lösungsmittel verbundenen maßgebend sind. Ein Nachweis der Richtigkeit dieser

Hypothese ist aber solange unmöglich, als man nur die Summe der freien und der hydratisierten etc. Ionen, nicht aber die Konzentrationen der freien Ionen allein zu bestimmen vermag (cf. auch die Diskussion der gemessenen Werte auf S. 60). — Die Einwände Kahlenbergs sind also, wie wir sahen, nicht stichhaltig. Dasselbe gilt von den Erklärungsversuchen Carraras. Carrara[1]) ist gleichfalls der Meinung, daß die Nernstsche Theorie die Unabhängigkeit der Größe P vom Lösungsmittel bedinge, und sucht die Veränderung von P aus der Verschiedenheit von osmotischem Druck und Ionenkonzentration zu erklären, die von dem elektrostatischen Einflusse der Ionen herrühre und nicht ohne Einfluß auf die Größe der Lösungstension sein könne.

Über die Versuche, die Lösungstension der Metalle in den verschiedenen Lösungsmitteln in einen gesetzmäßigen Zusammenhang zu bringen, werden wir weiter unten berichten. Zunächst sei etwas näher auf die wichtigsten bisher auf diesem Gebiet unternommenen Messungen eingegangen. Von Jones[2]) sind Ketten gemessen worden von der Form:

$Ag \mid AgNO_3$ in H_2O	$AgNO_3 \mid Ag$ in CH_3OH
	„ C_2H_5OH
	„ $CH_3CO\,CH_3$

sowie methyl- und äthylalkoholische Lösungen von Silbernitrat gegen einander. Da die Werte mit den später angeführten eigenen Messungen gut übereinstimmen, seien die Versuchsresultate nicht näher angegeben. Nur muß hervorgehoben werden, daß die Potentialdifferenzen zwischen methyl- und äthyl-

[1]) Gazz. chim. ital. 35, 1 1905. [2]) Z. f. phys. Ch. 14.

alkoholischen Lösungen diese gute Übereinstimmung nicht zeigen. Da die eigenen Messungen jedoch mehrfach wiederholt wurden, liegt kein Grund vor, an der Richtigkeit der erhaltenen Werte zu zweifeln.

Von Jones und Smith[1]) ist der Versuch gemacht worden, die Lösungstension von Zink in Aethylalkohol zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde folgende Kette gemessen:

$$+ \mathrm{Zn} \mid \mathrm{Zn\,Cl_2} \mid \mathrm{Zn\,Cl_2} \mid \mathrm{Zn} -$$
$$0{,}1 \text{ in } C_2H_5OH \qquad 0{,}1 \text{ in } H_2O$$

Die E. M. K. dieser Kette betrug 0,195 Volt. Nach Jones und Smith ist die Dissoziation einer 0,1 normalen Zinkchloridlösung in Aethylalkohol gleich 0,065. Sie berechnen so unter Vernachlässigung des wahrscheinlich beträchtlichen Flüssigkeitssprunges das Verhältnis der Lösungstensionen

$$\frac{P_W}{P_A} = 10^8.$$

Zu erwähnen sind ferner die von Cady in flüssigem Ammoniak gemessenen Konzentrationsketten[2]), außerdem Jodkonzentrationsketten in absolutem Aethylalkohol[3]), für die die Nernstsche Formel sehr gut anwendbar war, sowie Messungen von Konzentrationsketten in Methylalkohol[4]). D. maß Ketten von der Form:

$$\mathrm{Hg} \mid \mathrm{Hg\,X}, \underset{c2}{\underline{\mathrm{Me}}}\,\mathrm{X} \mid \underset{c1}{\underline{\mathrm{Me}}}\,\mathrm{X}, \mathrm{Hg\,X} \mid \mathrm{Hg}.$$

Die Formel:

$$E = -\frac{RT}{nF} \cdot \frac{2u}{u+v} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

ließ sich für die untersuchten Salze KBr, KCl, LiBr, LiCl sehr gut bestätigen.

[1]) Amer. chem. Journ. 23. [2]) Journ. of the phys. Chem. 9, 1906. [3]) Laurie, Z. f. Phys. Ch. 64, 1908. [4]) Dempwolff, Diss. Halle 1892.

Zahlreiche Messungen liegen auch von Kahlenberg vor, der zunächst folgende Ketten maß:

Ag | Ag NO_3 0,1 n. in H_2O gegen Ag | Ag NO_3 0,1 n. in wechselnden Gemischen von Pyridin und Wasser. Die Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt. (Ref. Z. f. Elektrochem. 1905.)

Volumenverh. Wasser / Pyridin	Volt
0,00	0,422
0,33	0,376
1	0,339
3	0,300
7	0,259
15	0,210
32	0,148
64	0,055
127	0,022
255	0,013
511	0,011

Silber in Wasser ist stets positiv.

Ferner maß er Ketten von der Form:

Me | Li Cl	| Ag NO_3 | Ag
in Wasser-Pyridin-gemischen	0,1 n. in Pyridin

Das Metall, sowie das Verhältnis Wasser/Pyridin wurde variiert, und auf diese Weise eine große Anzahl Ketten gemessen. Diese Messungen sind jedoch sehr wenig geeignet, über den Wert der Lösungstensionen der Metalle Aufschluß zu geben, denn einmal gilt die Nernstsche Formel nur für galvanische Zellen, die aus Lösungen mit demselben Lösungsmittel zusammen-

gesetzt sind: Wenn man nämlich den Helmholtzschen Kreisprozeß, also die Berechnung elektromotorischer Kräfte mit Hilfe der isothermen Destillation betrachtet, so erkennt man, daß die Integration über ein endliches Konzentrationsbereich unmöglich wird, sobald mehr als ein Lösungsmittel vorhanden ist. Ferner sind auch die Überführungszahlen mit dem Lösungsmittel veränderlich und schließlich ist die Ionenkonzentration eines Metalles, das in eine Lösung von LiCl in einem Wasser-Pyridingemisch taucht, absolut undefiniert.

Einwandsfreier erscheinen die Messungen von Carrara und d'Agostini[1]). Ihre Methode besteht darin, Halbelemente von der Form Ag | Ag NO_3 in Methylalkohol gegen die wässerige Kalomelelektrode zu messen, deren Potential zu + 0,56 Volt angenommen wird. Sie erhalten auf diese Weise Werte für die Potentialdifferenzen Metall-Metallion die, wie man aus folgender Tabelle sieht, den in Wasser erhaltenen nahe liegen.

Me	Elektrolyt	H_2O		CH_3OH	
		c	π	c	π
Zn	Zn Cl_2	1	—0,503	0,8	—0,395
Zn	Zn Cl_2	0,1	—0,522	0,4	—0,368
Ag	Ag NO_3	1	+1,055	0,145	+1,102
Ag	Ag NO_3	0,01	+0,977	0,01	+1,023
Ag	Ag ClO_3	0,527	+1,055	—	—
Ag	Ag ClO_3	0,1	+1,024	0,01	+1,006
Ag	Ag C_2H_3O	1	+0,991	0,005	+0,833
Cu	Cu SO_4	1	+0,585	0,0526	+0,716
Cu	Cu SO_4	—	—	0,02	+0,712

[1]) Gazz. chim. ital. 35, 1 1905.

Me	Elektrolyt	H_2O		CH_3OH	
		c	π	c	π
Cu	$Cu/NO_3/_2$	1	+0,615	0,1	+0,7
Cu	$Cu/C_2H_3O_2/_2$	1	+0,580	0,01	+0,647
Cu	$Cu/ClO_3/_2$	0,344	+0,596	0,443	+0,701
Cu	$Cu/ClO_3/_2$	0,02	+0,57	0,02	+0,677
Cd	$Cd\,Cl_2$	1	—0,174	0,062	—0,09
Cd	$Cd\,Cl_2$	0,056	—0,168	0,027	—0,01
Cd	$Cd\,Br_2$	0,895	—0,170	0,296	—0,08
Cd	$Cd\,Br_2$	0,02	—0,174	0,148	—0,02
Cd	$Cd\,J_2$	1	—0,171	0,411	—0,07
Cd	$Cd\,J_2$	0,02	—0,180	0,50	—0,02
Cd	$Cd/NO_3/_2$	1	—0,122	0,056	—0,008
Cd	$Cd/NO_3/_2$	—	—	0,023	—0,005
Cd	$Cd/C_2H_3O_2/_2$	0,157	—0,175	0,1	—0,076
Cd	$Cd/C_2H_3O_2/_2$	0,047	—0,182	0,05	—0,071

Carrara und d'Agostini berechnen nun aus diesen Zahlen das Verhältnis $\frac{\pi_W}{\pi_{Aek.}}$ und finden für Zink 1,3, Kadmium 2,2, Kupfer 0,085, Silber 1. Da diese Werte zuweit gegen 1 differieren, als daß man die verschiedenen Ionenkonzentrationen in den beiden Medien zur Erklärung heranziehen könnte, so muß, so schließen die Verfasser, der Lösungsdruck eine Änderung erfahren haben, entgegen der Nernstschen Theorie. Wie Abegg und Bodländer [1]) ausführen, ist es wahrscheinlich, daß das Verhältnis der Lösungstensionen der Metalle in zwei Lösungsmitteln für alle Metalle das gleiche ist.

[1]) Z. f. anorg. Ch. 20 1899; 39 1904; 50 1906 — vgl. auch Sackur, Z. f. Elektroch. 1905 S. 387.

Die in der Arbeit von Carrara und d'Agostini befolgte Methode, das Verhältnis der Potentialsprünge zu berechnen, erscheint demnach nicht zweckentsprechend, denn, wie aus der Nernstschen Formel:

$$\pi = \frac{RT}{nF} \ln P$$

hervorgeht, sind die Potentialsprünge den Logarithmen der Lösungsdrucke proportional; um also das Verhältnis der Lösungsdrucke zu erhalten, hat man die Differenz der Potentiale zu nehmen. Auf diese Weise findet Sackur für das Verhältnis

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{P_W}{P_{Alk.}}$$

für Zink 0,11 Volt, für Kadmium 0,114 Volt, für Kupfer 0,10—0,12 Volt, für Silber allerdings nur 0,05 Volt statt des geforderten viermal so hohen Wertes. Der absolute Wert $\frac{P_W}{P_{Alk.}}$ für Zink, Kadmium, Kupfer ergibt sich dann aus der Gleichung

$$0{,}0295 \log \frac{P_W}{P_A} = 0{,}11 \text{ zu: } \frac{P_W}{P_A} = 5{,}4 \cdot 10^3$$

d. h. die Lösungstensionen der Metalle in Wasser sind weit größer als in Methylalkohol.

Die Zahlen von Carrara erscheinen aber aus verschiedenen Gründen nicht genau genug, obige Hypothese nachzuprüfen, die auch auf theoretischem Wege von Abel[1]) angegriffen wird. Abgesehen davon, daß die Dissoziationsverhältnisse in Methylalkohol noch nicht allzu gut bekannt sind, so daß bei der Berechnung der Normalpotentiale Fehler unterlaufen können, hat Carrara in allen Fällen gegen die wässerige Kalomelnormalelektrode gemessen und den

[1]) Z. f. phys. Ch. 56.

Flüssigkeitspotentialsprung: wässerige Lösung — methylalkoholische Lösung als sehr klein vernachlässigt. Daß dies durchaus nicht immer der Fall zu sein braucht, können möglicherweise die Messungen von Campetti[1]) beweisen, wenngleich diese Messungen nach der Paschenschen Methode mit Hilfe der Tropfelektrode ausgeführt wurden und wahrscheinlich nicht sehr genau sind. Seine Versuchsmethode sei hier kurz besprochen. Campetti füllte zwei mit einem Heber verbundene Gefäße, auf deren Boden sich mit Zuführungsdrähten in Verbindung stehende Quecksilbermengen befanden, mit den Lösungen, deren Flüssigkeitspotentialdifferenz er messen wollte, stellte dann in das eine Gefäß eine Tropfelektrode und maß gegen das Quecksilber in diesem Gefäß, stellte dann die Tropfelektrode in das andere Gefäß und maß wieder gegen das Quecksilber im ersten Gefäß. Aus der Differenz beider Messungen erhielt er dann die gesuchte Flüssigkeitspotentialdifferenz. Er maß auf diese Weise Flüssigkeitsketten von der Form: NH_4Cl, $LiCl$, $ZnCl_2$, $CaCl_2$, $PbCl_2$, $CdCl_2$, ZnJ_2, CdJ_2 in Wasser gegen die entsprechenden Lösungen in Äthylalkohol und findet z. B. für die Kette.

$$Zn\,Cl_2 \text{ in } H_2O \;-\; Zn\,Cl_2 \text{ in } C_2H_5OH$$
$$0{,}931 \text{ n.} \qquad\qquad 0{,}1027 \text{ n.}$$

einen Wert von 0,2255 Volt. Die gemessenen Werte liegen sämtlich zwischen 0,06 und 0,22 Volt; die alkoholischen Lösungen waren immer positiv. Das Potential der Tropfelektrode war bei den Messungen natürlich gleich 0 angenommen worden, was aber bei seiner Methode wohl gar nicht der Fall war; ich erinnere z. B. daran, daß Paschen[2]) mit der-

[1]) Turin 1893. [2]) Wiede. Ann. 41 1890.

selben Methode die Flüssigkeitskette des Daniellelementes: $CuSO_4$-$ZnSO_4$ zu 0,43 V. fand! Es ist also kaum wahrscheinlich, daß in dem Campettischen Fall, wo die Methode sich durch Benützung eines nichtwässerigen Mittels noch kompliziert, die Resultate richtiger sind.

Ferner hat Luther[1]) Werte von Flüssigkeitsketten, die aus im Verteilungsgleichgewicht stehenden Lösungen von Kupfersulfat, Zinksulfat, Kadmiumsulfat in Wasser und 10—50 % igen Lösungen in Methylalkohol resp. Äthylalkohol zusammengesetzt waren, berechnet. Für Äthylalkohol haben die Werte die Größenordnung 0,1—0,2 Volt, für Methylalkohol 0,02—0,1 Volt.

Um nun wirklich einwandsfrei experimentell festzustellen, ob die Potentialdifferenzen an der Grenze der Lösungen eines Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln beträchtliche Werte erreichen, sind in vorliegender Arbeit Ketten gemessen worden von der Form:

$$\begin{array}{cccccccc} Ag & | & Ag\,NO_3 & | & Ag\,NO_3 & | & Ag\,NO_3 & | & Ag\,NO_3 & | & Ag \\ & & \text{in } H_2O & & \text{in } CH_3OH & & \text{in } C_5H_5N & & \text{in } H_2O & & \end{array}$$

Die erhaltenen Werte, die sich aus drei Flüssigkeitspotentialen zusammensetzen, haben eine beträchtliche Größe, sind also geeignet, die meisten der bisher gemessenen Werte als nicht sehr brauchbar zur Berechnung der Normalpotentiale etc. erscheinen zu lassen (s. auch den exper. Teil).

Wie bereits angedeutet, ist die Hypothese, wonach das Verhältnis der Lösungstensionen der Metalle in zwei Lösungsmitteln konstant sein soll, von Abel für unwahrscheinlich erklärt worden[2]): Betrachtet man die elektrolytischen Lösungstensionen als Ionenlöslichkeiten

[1]) Z. f. phys. Ch. 19. [2]) Z. f. phys. Ch. 56.

mit Metall als Bodenkörper, so kann man für sie, da sie dem Nernstschen Verteilungssatz unterworfen sein müssen, die Formel aufzustellen:

$$\frac{C_1}{C_2} \cdot k_K = 1 \,,$$

wo C_1 und C_2 die Lösungstensionen eines Metalles in den zwei Phasen und k_K den spezifischen Verteilungskoeffizienten des Kations [1]) bedeuten. Nehmen wir an, daß die Ionenkonzentration in beiden Fällen die gleiche sei, so bekommen wir als Unterschied der E. M. K. zwischen denselben Metallen in den verschiedenen Lösungsmitteln W u. L.

$$E_L - E_W = \frac{RT}{nF} \ln k_K.$$

Die Hypothese von Sackur, sagt Abel ungefähr, kann also nur dann richtig sein, wenn der spezifische Verteilungskoeffizient eines Kations zwischen zwei Lösungsmitteln für sämtliche Metallionen der gleiche wäre, was wahrscheinlich nicht zutreffend ist. Wie zugleich aus der Formel hervorgeht, bieten die bisherigen Messungen gleicher Metalle in zwei Lösungsmitteln gegeneinander noch nicht die Möglichkeit, ihre absoluten Lösungstensionen zu berechnen, da sich die Größe k_K unserer Kenntnis bisher noch entzieht und auch die in der experimentellen Messung enthaltene Flüssigkeitspotentialdifferenz nicht auszuschalten ist, über deren Größe wir ebenfalls noch im Unklaren sind.

In vorliegender Arbeit ist ein anderer Weg beschritten worden; es wurden nämlich die Messungen nicht gegen ein wässeriges Halbelement ausgeführt, sondern gegen ein Halbelement mit dem gleichen Lösungsmittel, und zwar wurde immer $Ag/AgNO_3$ be-

[1]) Nernst, Z. f. phys. Ch. 9.

nutzt, weil sich der Potentialsprung Ag/Ag· als besonders gut konstant herausstellte. Auf diese Weise wurde der Fehler der Flüssigkeitskette: nichtwässerige-wässerige Lösung vermieden. Der natürlich vorhandene Flüssigkeitssprung im gleichen Mittel ist, was auch durch Zwischenschaltung von NH_4Cl-, KCl- etc. Lösungen mehrfach festgestellt wurde, so klein, daß man ihn vernachlässigen darf. Auf diese Weise ist man also, natürlich vorausgesetzt, daß man sich Einsicht in die Dissoziationsverhältnisse der untersuchten Salze verschaffen kann, imstande, die Lösungstensionen zu berechnen. Allerdings muß man die Werte auch gegen eine Nullelektrode bestimmen und weiß also über ihre absolute Größe noch nichts. Es bestände dann also noch die Notwendigkeit, — analog den Palmaerschen Versuchen in Wasser — Tropfelektroden in anderen Lösungsmitteln herzustellen, um wenigstens immer den absoluten Potentialsprung eines Metalles zu bestimmen. Man hätte dann alle Zahlen, um die absoluten Lösungstensionen und auch ihre Verhältnisse in den verschiedenen Lösungsmitteln zu berechnen.

Eine Reihe von Messungen, bei denen ebenfalls die Fehlerquelle wässeriges-nichtwässeriges Flüssigkeitspotential ausgeschaltet wurde, sind von F. M. G. Johnsen und Wilsmore in flüssigem Ammoniak ausgeführt worden[1]). Die Spannungsreihe ist dieselbe wie in Wasser, wenngleich die Potentialdifferenzen in ihrer Größe gegen ihre Werte in Wasser verschoben sind, ähnlich wie dies weiter unten für Pyridin sich herausstellt.

Um den unbekannten Dissoziationsgrad bei der Berechnung der Normalpotentiale auszuschalten, wurde

[1]) Faraday Soc. März 1907.

zunächst folgendes bereits von Sackur[1]) benutzte Verfahren eingeschlagen. Angenommen, die Kette

$$\begin{matrix} Ag|Ag\ NO_3 \\ 0{,}1\ n \end{matrix} \quad | \quad \begin{matrix} Pb(NO_3)_2\ Pb \\ 0{,}01\ n. \end{matrix}$$

gelangte zur Messung, so müssen wir für die Kette

$$\begin{matrix} Ag|Ag\ NO_3 \\ 0{,}05\ n \end{matrix} \quad — \quad \begin{matrix} Pb\ (NO_3)_2\ Pb. \\ 0{,}0025\ n \end{matrix}$$

denselben Wert erhalten, falls in beiden Fällen die Dissoziation vollständig war resp. sich im gleichen Verhältnis geändert hat. Nach Nernst ist nämlich die Potentialdifferenz einer solchen Kette:

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{Ag}{Ag\cdot} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{Pb}{Pb\cdot\cdot} =$$

$$= 0{,}059 \log \frac{Ag}{Ag\cdot} - 0{,}0295 \log \frac{Pb}{Pb\cdot\cdot} =$$

$$= 0{,}0295 \left[\log \frac{Ag^2}{Ag\cdot^2} - \log \frac{Pb}{Pb\cdot\cdot} \right] =$$

$$= 0{,}0295 \left[\log \frac{Ag^2}{Pb} - \frac{Ag\cdot^2}{Pb\cdot\cdot} \right]$$

Ändert sich nun beim Verdünnen in der durch die Formel vorgeschriebenen Weise die Kraft der Kette nicht mehr, so darf man vollständige oder wenigstens gleiche Dissoziation beider Salze annehmen, d. h. das zweite logarithmische Glied ist = 1, der Logarithmus = 0, und man erhält so direkt das Verhältnis der Lösungstensionen der beiden Metalle. Leider ließ sich diese Methode nicht durchführen, da als das eine Halbelement nur $Ag/AgNO_3$ in nicht höherer Konzentration als 0,1 normal benutzt werden konnte und dadurch für das andere Halbelement mit zweiwertigem Metall die

[1]) Arb. d. Kais. Gesundheitsamtes 20, 1904 etc.

Verdünnung bald so groß wurde, daß ein konstantes Potential nicht mehr zu erhalten war.

Zum Schluß sei dann noch auf die ebenfalls in dieser Arbeit experimentell untersuchte Frage eingegangen, ob die Messungen von Oxydations-Reduktionspotentialen in einem Lösungsmittel ohne H· und O" Ionen reproduzierbare Werte liefern können.

Die Potentialbildung an unangreifbaren Elektroden in Oxydations- und Reduktionsmitteln vollzieht sich nach Nernst[1]) in der Weise, daß die oxydierenden resp. reduzierenden Agentien durch Reaktion mit dem lösenden Wasser Sauerstoff und Wasserstoff von bestimmtem Druck entwickeln, und diese Gase die Elektroden zu Gaselektroden machen. Wie man sieht, ist die Vorbedingung für diese Annahme die Gegenwart des Wassers, resp. eines Mediums, welches mit Oxydations- resp. Reduktionsmitteln ein elektromotorisch wirksames Gas entwickelt. Es schien deshalb von Interesse, zu versuchen, ob eine Potentialbildung auch in einem Medium erfolgt, in dem die reversible Entwickelung von Gasen nicht wohl angenommen werden kann. Das Pyridin scheint dieser Bedingung zu genügen. Es löst sowohl Cupri- und Cupro-, wie Ferri- und Ferro-Chlorid und liefert an Platinelektroden, gerade wie deren wässerige Lösungen, gut definierte konstante Potentiale, deren Werte im experimentellen Teil zu finden sind.

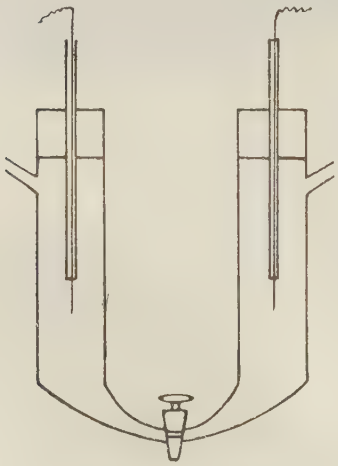
[1]) Theor. Chemie 5. Aufl. S. 740.

Experimenteller Teil.

A. Methylalkohol.

Zur Untersuchung gelangte zunächst Methylalkohol. Er stammte von Kahlbaum und wurde über Kalk am Rückflußkühler längere Zeit erhitzt und dann über Calcium überdestilliert. Er wurde in einer Flasche aufbewahrt, die mit einem doppelt durchbohrten, ein Chloralcalciumrohr und ein unten durch Quetschhahn verschlossenes Glasrohr als Heber führenden Korkstopfen verschlossen wurde. Zur Sicherheit wurde dann der Korken noch mit Paraffin vergossen. Als Nullinstrument wurde während des ersten Teils der Messungen ein Lippmannsches Kapillarelektrometer in der von Lippmann selbst angegebenen empfindlichsten Form mit senkrechter Kapillare benutzt, das pro 1 Millivolt einen Ausschlag von ungefähr 3 Skalenteilen ergab. Gemessen wurde nach dem Kompensationsverfahren, zunächst mit einem Hartmann-Braunschen Widerstandskasten, später mit einem Wolffschen Kompensationsapparat. Ein Westonelement (E. M. K. = 1,0189 Volt) diente als Normalelement, als gegengeschaltete elektromotorische Kraft ein Akkumulator. Im weiteren Verlauf der Messungen wurde dann ein Siemens - Halskesches Drehspulengalvanometer mit direkter Lichtzeigerablesung, das gegenüber dem Kapillarelektrometer die Vorzüge größerer Empfindlichkeit und vor

allem viel bequemerer Ablesung besaß, benutzt. Als Meßgefäße dienten z. T. Halbelemente, deren Hahnröhren durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen gesteckt und so in das Zwischengefäß eingesetzt wurden. Das Zwischengefäß hatte, ähnlich wie die Halbelemente, unterhalb des Gummistopfens einen seitlichen Ansatz, der durch eine Gummikappe nach Einsetzen der Halbelemente geschlossen wurde. Soweit es die Empfindlichkeit des Galvanometers gestattete, wurde mit geschlossenen Hähnen gemessen, um möglichst jede Diffusion zu vermeiden. In der Mehrzahl der Fälle war nun aber, hauptsächlich bei den später untersuchten Lösungsmitteln, der Widerstand des Systems zu groß, um eine derartige Messung selbst bei offenen Hähnen zu gestatten. Es wurde daher folgende Anordnung gewählt:



Der Hahn wurde derart mit Flüssigkeit gefüllt, daß zunächst auf der einen Seite ein wenig Lösung eingefüllt wurde; dann ließ man bei geneigtem Gefäß Flüssigkeit in den geöffneten Hahn eintreten und schloß wieder. In den meisten Fällen war es nicht nötig, im Verlauf der Messung den Hahn noch einmal zu öffnen. In einigen Fällen wurden auch Gefäße mit drei Wegehähnen benutzt, um nach Belieben die Berührungsschicht der Flüssigkeiten erneuern zu können. Die beiden Röhrchen

sind, wie die Figur zeigt, ebenfalls mit seitlichen verschließbaren Ansätzen versehen. Die Elektroden, die sich in Glasröhrchen befanden, steckten in einem Gummistopfen, der das Meßgefäß fest gegen die Außenluft abschloß. Auf die Anwendung eines Thermostaten wurde verzichtet, um nicht eine Fehlerquelle durch die Feuchtigkeit, die in das Gefäß hereinkommen konnte, zu erhalten. Die Messungen beziehen sich also auf ein Temperaturbereich von etwa 17—23° Celsius.

Als Elektroden wurden zum Teil Platinelektroden benutzt, auf denen das gewünschte Metall elektrolytisch niedergeschlagen war; in diesem Fall wurden die Elektroden vor der Messung noch einige Zeit in die betreffende Lösung gestellt, um etwa anhaftende Spuren von Wasser daraus zu entfernen. Teilweise wurden auch Amalgame hergestellt oder es kamen die reinen Metalle in Drahtform zur Anwendung. Als Normalelektrode diente, wie schon erwähnt, Silber in Silbernitrat. Das Silber wurde zunächst auf Platin niedergeschlagen; da sich aber herausstellte, daß der von Kahlbaum bezogene Silberdraht keinen Unterschied in der elektromotorischen Kraft zeigte, wurden später der Bequemlichkeit halber nur noch Silberdrahtelektroden benutzt. Der Ag-Draht wurde in das unten verengte Glasröhrchen hineingesteckt und oben mit Siegellack luftdicht verschlossen. Die Flüssigkeit stieg daher im Röhrchen nur sehr wenig und, wie sich beim Vergleich mit auch unten verschlossenen Elektroden herausstellte, war ein schädlicher Einfluß der Berührungsstelle Ag-Draht, Lösung, Luft nicht erkennbar. Als Kupferelektroden wurden ebenfalls teils Platindrähte mit Kupferniederschlägen, teils Kupferdrähte, teils auch

Amalgame benutzt. Für letztere und Quecksilber wurden Elektroden folgender Form in Anwendung gebracht:

Die Anwendungsweise ergibt sich aus der Figur. Blei-, Zink-, Cadmiumdrähte wurden hergestellt, indem das Metall geschmolzen und dann durch ein dickwandiges vorher angewärmtes Glasrohr schnell eingesaugt wurde. Das Glasrohr wurde dann zerschlagen, die Metalldrähte mit Kupfer- resp. Silberdrähten durch Anschmelzen verbunden und dann gleichfalls durch ein Glasröhrchen gesteckt. Galvanische Niederschläge auf Platin erwiesen sich bei diesen drei Metallen zur Messung nicht sehr brauchbar. Die besonders bei Blei schlecht haftenden, kristallinischen, und blättrigen Niederschläge fielen nach Hereinbringen in die Lösung fast immer ab und machten so eine Messung unmöglich.

Zur bequemeren Messung von Konzentrations- und Flüssigkeitsketten wurden zwei der in Figur 1 skizzierten Gefäße durch einen dritten Hahn noch einmal verbunden, so daß das Gefäß jetzt aus vier Röhren bestand, von denen das erste mit dem zweiten, das zweite mit dem dritten und das dritte endlich mit dem vierten durch Glashähne kommunizierte.

Ag-Pb.

Als erste Kette wurde gemessen:

$$\underset{0{,}1\ n}{Ag|Ag\ NO_3} \ | \ \underset{0{,}01\ n.}{Pb(NO_3)_2|Pb}$$

Das Silbernitrat war durch Auflösen von Silber in Salpetersäure, das Bleinitrat aus käuflichem Bleinitrat durch Umkristallisieren hergestellt. Die Konstanz dieser

Kette war ziemlich gering; die E. M. K. behielt in keinem Falle länger als $1^1/_2$ Stunden den gleichen Wert. Teilweise begann die Potentialdifferenz auch schon nach viel kürzerer Zeit kleiner zu werden. Da sich die Bleidrahtelektroden schnell schwarz färbten, wurden sie von Zeit zu Zeit aus der Lösung entfernt und abgeschmirgelt, auch mehrmals frische Bleinitratlösungen eingefüllt; die gefundenen Werte sind: 0,958, 0,961, 0,960, 0,964, 0,954, 0,964 Volt. Mittelwert: 0,961 Volt. Es wurde nun die Silbernitratlösung auf die Hälfte, die Bleinitratlösung auf das vierfache Volumen verdünnt, aber, wie sich herausstellte, war jetzt eine Messung überhaupt nicht mehr möglich, da die erhaltenen Anfangswerte keinerlei Konstanz mehr zeigten. Wahrscheinlich war die Verdünnung der Bleinitratlösung schon zu groß.

Die entsprechenden Ketten wurden auch in wässeriger Lösung untersucht und zeigten sich im Gegensatz zu den methylalkoholischen sehr konstant:

$Ag|Ag\,NO_3 \mid Pb(NO_3)_2|Pb$

0,1 H_2O — 0,01 H_2O a) 0,948, b) 0,948 V.

0,05 „ — 0,0025 „ 0,948 V.

Ag-Cu.

$Ag|Ag\,NO_3 \mid Cu\,(NO_3)_2|Cu$ auf Pt

0,1 — 0,01

E. M. K. = 0,414 V. (a) = 0,418 V. (b).

Nach Verlauf von 8 Stunden begann die E. M. K. auch hier kleiner zu werden, wobei sich die roten Kupferelektroden schwarz färbten.

$Ag|Ag\,NO_3 \mid Cu\,(NO_3)_2\,Cu$

0,05 — 0,0025

a) 0,419 V. b) 0,418 V. c) 0,415 V.
(konstant).

Die wasserfreien Kupfernitratlösungen wurden derart dargestellt, daß eine methylalkoholische Silbernitratlösung mit der äquivalenten Lösung von wasserfreiem Kupferchlorid in Methylalkohol gemischt und dann noch eine Spur Kupferchloridlösung zugesetzt wurde, um sicher zu sein, daß alles Silber aus der Lösung entfernt war. Der Silberchloridniederschlag wurde dann abfiltriert.

Auch hier wurden die entsprechenden Messungen in wässeriger Lösung wiederholt

$Ag\|Ag\ NO_3$	$Cu(NO_3)_2\|Cu$	
0,1 H_2O	0,01 H_2O	0,455 Volt.
0,05 H_2O	0,0025 H_2O	0,452 Volt.

Ag-Hg

$Ag\|Ag\ NO_3$	$Hg_2\ (NO_3)_2\|Hg$
0,1 n.	0,069 n

0,021 — 0,022 V. (konstant).

Das Quecksilbernitrat wurde von seinem Kristallwasser befreit, indem es längere Zeit in den Vakuumexsikkator gestellt wurde. Nach 14 Tagen war es, wie die Elektroanalyse ergab, wasserfrei.

Ag-Cd

$Ag\|Ag\ NO_3$	$Cd\ Cl_2\|Cd$	
0,1	0,052	1,194 Volt,
0,1	0,01	1,190 Volt,
0,1	0,005	1,190 Volt,
0,05	0,01	1,178 Volt.

Als Elektroden dienten Kadmiumdrähte und etwa 13 %iges Amalgam. Die Ketten waren ziemlich gut konstant. Das Kadmiumchlorid war wasserfrei von Kahlbaum bezogen und zur Sicherheit nochmals geschmolzen worden.

Ag-Zn.

$Ag\|Ag\ NO_3$	$Zn\ Cl_2\|Zn$	
0,1	1,175	1,490 — 1,492 V.
0,1	0,107	1,520 V.

Das wasserfreie Zinkchlorid wurde hergestellt, indem zunächst reines Zink in verdünnter Salzsäure aufgelöst und eingedampft wurde; das erhaltene Zinkchlorid wurde dann geschmolzen, im Exsikkator abgekühlt und in Methylalkohol geworfen, da es zum Abwägen zu hygroskopisch war. Die Konzentration der Lösung wurde durch Titration mit Silbernitrat bestimmt.

Um eventuell Aufschluß über die Dissoziationsverhältnisse der Salze zu erhalten, wurden auch Konzentrationsketten gemessen. Jedoch war es in einigen Fällen auf keine Weise möglich eine Konstanz zu erzielen; auch die Anwendung von rotierenden Elektroden und das Durchleiten von elektrolytisch hergestelltem, sorgfältig getrocknetem Wasserstoff zur Rührung der Flüssigkeit hatte wenig Erfolg.

Ag-Ag

$Ag|Ag\ NO_3$ (0,1) | $Ag\ NO_3|Ag$ (0,05)

0,015 — 0,016 V. (sehr konstant),

Cu-Cu

$Cu|Cu\ (No_3)_2$ (0,01) | $Cu\ (NO_3)_2)|Cu$ (0,0025)

0,014 V. (ziemlich konstant),

Hg-Hg

$Hg\|Hg\ (NO_3)_2$	$Hg\ (NO_3)_2|Hg$	
0,069	0,069 : 2	0,001 V.
0,069	0,069 : 4	0,0022 V.
0,069 : 4	0,069 : 16	0,0022—0,0026 V.
0,069 : 16	0,069 : 64	0,005—0,006 V.

(sehr konstant).

Eine noch größere Verdünnung zeigte keine Konstanz mehr.

Cd-Cd.

$Cd|Cd\,Cl_2\ |\ Cd\,Cl_2|Cd$
0,052 0,026 0,002—0,003 V.

Eine Konstanz war in diesem Falle nur durch starke Rührung der Flüssigkeiten mit Wasserstoff zu erreichen. Eine weitere Verdünnung war nicht mehr meßbar.

(Zn-Zn)

absolut inkonstant.

Aus den gemessenen Werten für Ag-Zn würde sich ergeben:

$Zn|Zn\,Cl_2\ |\ Zn\,Cl_2|Zn$
1,175 0,107 0,028 V.

Ag-Kalomelelektrode

in H_2O.

Zum Schluß wurde noch $Ag|Ag\,NO_3$ in Methylalkohol gegen die 0,1 normale wässerige Kalomelelektrode gemessen:

$Ag|Ag\,NO_3$ — Kalomelelektrode 0,1 n (H_2O)
0,1 Meth.

0,525 V.

Als Zwischenflüssigkeit diente Ammoniumnitrat in Wasser, gesättigt.

Eine Umrechnung der gefundenen Werte auf die Normalpotentiale, bezogen z. B. auf $\overset{Ag\,|\,Ag\,NO_3}{1\text{ n }Ag} = 0$, ist infolge der Schwierigkeit, den Dissoziationsgrad der untersuchten Salzkonzentrationen festzustellen, nur mit einiger Unsicherheit möglich. Der Wert der gemessenen Konzentrationskette

$Ag|Ag\,NO_3$ 0,1 n gegen 0,05 n

deutet auf eine starke Dissoziation hin. Dempwolff[1]) hat Leitfähigkeitsmessungen von Silbernitratlösungen in Methylalkohol gemacht. Seine Werte seien hier angeführt.

v	μ_v
6,2	30,1
9,6	36,2
20,2	45
30,3	50,1
40,8	52,9
500	82
1000	86
5000	89
∞	98

v bedeutet die Verdünnung, d. h. das Volumen, in dem sich ein Mol Silbernitrat gelöst befindet, μ_v ist die molekulare Leitfähigkeit für diese Verdünnung. Danach wäre also z. B. für v = 9,6 d. h. für eine 0,104 normale Lösung

$$\alpha = \frac{36.2}{98} = 0{,}369,$$

d. h. eine solche Lösung ist etwa zu 37 % dissoziiert; für v = 20,2 = 0,0459 n ist

$$\alpha = 0{,}459.$$

Nehmen wir also für eine 0,1 normale Lösung eine sehr wahrscheinliche Dissoziation von 38 %, für eine 0,05 normale Lösung eine solche von 43 % an, so müßte unsere gemessene Konzentrationskette die Kraft:

$$0{,}059 \log \frac{0{,}038}{0{,}0215} = 0{,}0145 \text{ V}$$

---

[1]) Diss. Halle 1892.

haben, was mit dem gefundenen Wert 0,015 gut übereinstimmt. Zwischen dem gewählten Nullpunkt $\overset{Ag|AgNO_3}{1\,n\ Ag}$ und der Vergleichselektrode $Ag|AgNO_3$ 0,1 normal besteht demnach eine Potentialdifferenz von

$$0{,}059 \log \frac{1}{0{,}038} = 0{,}084 \text{ Volt.}$$

Pb|Pb·· 1 n.

Das Normalpotential des Bleies berechnet sich unter den gemachten Voraussetzungen und unter der allerdings willkürlichen, aber das Richtige mit großer Wahrscheinlichkeit einschließenden Annahme einer Dissoziation der 0,01 normalen Bleinitratlösung zwischen 30 und 60 % zu —0,971 bis —0,979 Volt.

Cu|Cu·· 1 n.

Das gleiche Dissoziationsbereich wollen wir bei der 0,01 normalen Kupfernitratlösung annehmen. Das Normalpotential wird dann —0,426 bis —0,434 Volt.

$Hg|Hg_2$·· 1 n.

Die Merkuronitratlösungen sind, wie aus den Werten der Konzentrationsketten hervorgeht, sehr wenig dissoziiert; unter der Voraussetzung, daß die 0,069 normale Lösung etwa 5 —15 % dissoziiert sein möge, wird

$Hg/Hg{\cdot\cdot}_2$ 1 n = — 0,032 bis —0,046 Volt.

Zn|Zn·· 1 n.

Jones hat die Dissoziation einer 0,1 normalen Lösung von Zinkchlorid in Äthylalkohol zu 6,5 % berechnet. Nehmen wir die Dissoziation im Methylalkohol als dem Medium mit höherer Dielektrizitätskonstante etwas größer an, etwa zu 8—12 %, so wird

$Zn|Zn{\cdot\cdot}$ 1n = —1,543 bis —1,548 Volt.

Cd|Cd·· 1n.

Das Normalpotential des Kadmiums berechnet sich unter der Voraussetzung einer willkürlich angenommenen 10—30 prozentigen Dissoziation für die 0,01 normale Kadmiumchloridlösung zu —1,186 bis —1,200 Volt.

In der folgenden Tabelle sind der Übersicht halber die berechneten auf zwei Dezimalstellen abgerundeten Normalpotentiale mit den entsprechenden Werten für Wasser, die ebenfalls auf Ag|Ag·1n = 0 umgerechnet sind, zusammengestellt. In der dritten Reihe sind die Differenzen der Normalpotentiale in den beiden Lösungsmitteln berechnet.

Metall	NP. Meth. alk.	NP. Wasser	Differenz
Ag	± 0	± 0	± 0
Hg	—0,03 bis —0,05	—0,03	±0,00 bis —0,02
Cu	—0,43	—0,45	+0,02
Pb	—0,97 bis —0,98	—0,90	—0,07 bis —0,08
Cd	—1,19 bis —1,20	—1,20	+0,01 bis ±0,00
Zn	—1,54 bis —1,55	—1,55	+0,01 bis ±0,00

Man sieht aus diesen Zahlen, daß die Differenzen der Normalpotentiale der einzelnen Metalle nicht ganz konstant sind. Andererseits aber sind die Unterschiede so gering, daß die Größe der Potentialdifferenzen in

Methylalkohol nur sehr wenig von den für Wasser gefundenen Werten abweichen. (Vgl. auch S. 60.)

B. Äthylalkohol.

Als zweites Lösungsmittel gelangte Äthylalkohol zur Untersuchung. Der sogenannte absolute (99,8 prozentige) Äthylalkohol von Kahlbaum wurde lange über Kalk am Rückflußkühler erhitzt und dann abdestilliert. Die Aufbewahrung geschah in der gleichen Weise wie beim Methylalkohol.

Ag-Pb.

Der Versuch, bei der Messung der Kette Ag-Pb Bleinitratlösungen zu benutzen, mißlang, da keine Konstanz zu erzielen war. Es wurde infolgedessen das Chlorat benutzt. Die Reinheit desselben war durch Analyse festgestellt worden.

$$\mathrm{Ag\,|\,Ag\,NO_3\ \|\ Pb\,(ClO_3)_2\,|\,Pb}$$

$$\begin{matrix} & 0{,}1 & & 0{,}042 & \\ \text{a) } 0{,}878 & & \text{b) } 0{,}878 & & \text{c) } 0{,}875 \text{ V. (konstant)} \\ & 0{,}1 & & 0{,}005 & \end{matrix}$$

0,933 V. (ziemlich konstant).

Als Elektrodenmaterial diente Bleiamalgam.

Ag-Cu.

Die Versuche, Kupfernitrat zu verwenden, führten ebenfalls zu keinem Resultat; die Potendialdifferenz verringerte sich sofort nach Hereinbringen der Kupferelektroden so rapide, daß es auch unmöglich war, konstante Anfangswerte zu erhalten. Die Messungen mit Kupferchloridlösungen lieferten zwar auch keine konstanten Werte, jedoch war es möglich mit Hilfe zahlreicher Messungen einigermaßen übereinstimmende Anfangswerte zu erhalten, die sämtlich zwischen

0,54 und 0,55, meistens nahe 0,545 Volt lagen (Amalgamelektroden).

$$Ag|Ag\ NO_3\ |\ Cu\ Cl_2|Cu$$
$$0{,}1 \qquad 0{,}158$$
$$0{,}54 — 0{,}55\ \text{V. (nahe } 0{,}545\ \text{V.)}.$$

Ag-Hg.

Die Konstanz war auch bei diesen Messungen nicht sehr groß. Es erwies sich Quecksilber als positiv gegen Silber bei den angewandten Konzentrationen.

$$Ag|Ag\ NO_3\ |\ Hg_2\ (NO_3)_2|Hg$$
$$0{,}1 \qquad 0{,}027$$
$$0{,}010 — \mathbf{0{,}014}\ \text{V. schwankend}$$
$$0{,}1 \qquad 0{,}01$$
$$\mathbf{0{,}010} — 0{,}018\ \text{V. schwankend.}$$

Da nach der Theorie die erste Kette eine größere E. M. K. haben muß wie die zweite, so ergeben sich die fettgedruckten Werte als die richtigeren.

Ag-Cd.

$$Ag|Ag\ NO_3\ |\ Cd\ Cl_2|Cd$$
$$0{,}1 \qquad 0{,}066$$
$$\text{a) } 1{,}123 — 1{,}126\ \text{V.} \quad \text{b) } 1{,}124 — 1{,}126\ \text{V.}$$
$$0{,}1 \qquad 0{,}01$$
$$1{,}133 — 1{,}135\ \text{V.}$$

Nach einiger Zeit bedeckte sich das Kadmium-Amalgam mit einer dunklen Schicht und das Potential änderte sich stark. Entfernen der obersten Amalgamschicht brachte jedoch stets wieder den alten Wert hervor.

Ag-Zn.

$$Ag|Ag\ NO_3\ |\ Zn\ Cl_2|Zn$$
$$0{,}1 \qquad 0{,}064$$
$$1{,}43 — 1{,}45\ \text{V.}$$

Das Potential schwankte innerhalb dieser Grenzen. Größere Konstanz war nicht zu erzielen; mit Metallelektroden waren die Werte noch ungenauer. Wie aus der folgenden, viel konstanteren Messung hervorzugehen scheint, lag die Ursache an der bereits zu großen Verdünnung des Zinkchlorids.

$Ag|Ag\ NO_3\ |\ Zn\ Cl_2|Zn$ amalg.
0,1 0,7
1,391 — 1,393 Volt.

Ag-Kalomelelektrode.

$Ag\,Ag\ NO_3$ | Kalomelelektrode in Wasser
0,1 0,1 n.
0,508 Volt.

Zwischen-Flüssigkeit NH_4NO_3, gesättigt, in H_2O.

Ag-Ag.

$Ag\|Ag\ NO_3$	$AgNO_3\|Ag$		
0,1	0,05	0,011 V.	(konstant).
0,05	0,025	0,011 V.	
0,025	0,0125	0,015 V.	

Hg-Hg.

$Hg\|Hg_2(NO_3)_2$	$Hg_2(NO_3)_2\|Hg$		
0,027	0,027 : 2	0,004 V.	(konstant).
0,027	0,027 : 4	0,010 V.	

Cd-Cd.

Direkte Messungen führten zu keinem Ergebnis. Aus den gemessenen Werten für Ag-Cd würde folgen:

$Cd|Cd\ Cl_2$ | $Cd\ Cl_2\ Cd$
0,066 0,01 0,009 — 0,012 Volt.

Pb-Pb.

direkt nicht meßbar. Aus den Kelten Ag-Pb folgt:

$Pb|Pb(ClO_3)_2$ | $Pb(ClO_3)_2|Pb$
0,042 0,005 0,055 Volt.

Es muß bemerkt werden, daß dieser Wert viel zu hoch erscheint, selbst wenn man völlige Dissoziation voraussetzt, was sicher nicht der Fall ist.

Im folgenden ist der Versuch gemacht, wieder, wie bei Methylalkohol, die Normalpotentiale der untersuchten Metalle bezogen auf $Ag|Ag^{\cdot}$ 1n = 0 auszurechnen. Die Werte, die für die Konzentrationsketten $Ag|AgNO_3$ erhalten wurden, scheinen auf eine nicht allzu große Dissoziation hinzudeuten. Leitfähigkeitsmessungen von Silbernitratlösungen in Äthylalkohol sind von Völlmer[1]) gemacht worden. Seine Resultate seien hier angegeben:

v	μ_v
40	12,82
400	23,17
4 000	30,82
12 930	32,32
40 900	32,92
129 300	33,21
∞ extrap	33,409

(v Verdünnung, μ_v molekulare Leitfähigkeit).

Wie man sieht, liegt der Endwert der molekularen Leitfähigkeit erheblich niedriger als bei Methylalkohol, eine Folge der in Äthylalkohol sehr viel kleineren Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen. Die Dissoziation einer 0,025 n. $AgNO_3$-Lösung (v = 40) berechnet sich hieraus zu $\alpha = \frac{12{,}82}{33{,}49} = 0{,}38$, eine 0,0025 n. Lösung (v = 400) ist zu etwa 69 %, eine 0,00025 n. Lösung zu etwa 92 % dissoziiert. Bei den gemessenen Ketten ist nun immer eine 0,1 n.$AgNO_3$-Lösung benutzt worden; mit Hilfe der gemessenen Konzentrationsketten und

[1]) Diss. Halle 1894.

des Dissoziationsgrades einer 0,025 n. Lösung können wir aber den Wert für die Kette:

$$Ag|AgNO_3 \;|\; AgNO_3|Ag$$
$$1\ n\,Ag^{\cdot} \quad 0{,}1\ n.$$

leicht ausrechnen. Die E. M. K. der Kette:

$$Ag|AgNO_3 \;|\; AgNO_3|Ag$$
$$1\ n.Ag^{\cdot} \quad 0{,}025\ n$$

berechnet sich zu

$$0{,}059 \log \frac{1}{0{,}025 \cdot 0{,}38} = 0{,}118 \text{ Volt.}$$

Die Kette $Ag|AgNO_3$ 0,1 | $AgNO_3$ 0,025|Ag war gleich 0,011 + 0,011 = 0,022 Volt. Die Kette $Ag\,AgNO_3$ 1 n $Ag^{\cdot}$ | $AgNO_3$ 0,1 n|Ag hat demnach eine EMK von 0,096 Volt. Die Dissoziation einer 0,1 n $AgNO_3$-Lösung berechnet sich demnach aus der Gleichung

$$0{,}059 \log \frac{1}{x} = 0{,}096 \text{ zu } 23{,}6\ \%.$$

Das Normalpotential von $Ag|Ag^{\cdot}$ setzen wir wieder, wie bei Methylalkohol, = 0 und berechnen die Normalpotentiale der anderen untersuchten Metalle.

$Pb|Pb^{\cdot\cdot}$ 1 n.

Nehmen wir die 0,005 normale Bleichloratlösung willkürlich als zu 10—40 % dissoziiert an, so wird

$Pb|Pb^{\cdot\cdot}$ 1 n. = — 0,933 bis — 0,951 Volt.

$Cu|Cu^{\cdot\cdot}$ 1 n.

Kupferchlorid in Äthylalkohol ist von Ley[1]) untersucht worden; die molekulare Leitfähigkeit einer 0,0625 n. Lösung ergab sich zu 2,16. Der Siedepunkt dieser Lösung zeigt keine Ionisation an. Aus dem Leitfähigkeitswert geht jedenfalls hervor, daß die Dissoziation

[1]) Z. f. phys. Chem. 22.

recht klein sein wird. Nehmen wir die Dissoziation der 0,158 n. Lösung zu 3—6 % an, so wird

$Cu/Cu^{\cdot\cdot}$ 1 n = — 0,564 bis — 0,573 Volt.

$Hg\,Hg_2^{\cdot\cdot}$ 1 n.

Die Konzentrationsketten für Quecksilber zeigen, daß die Dissoziation der Merkuronitratlösungen wahrscheinlich ziemlich gering ist. Nehmen wir eine 0,01 n. Lösung als zu 15—25 % dissoziiert an, so ergibt sich für $Hg/Hg_2^{\cdot\cdot}$ 1 n der Wert — 0,009 bis — 0,003 Volt.

$Cd|Cd^{\cdot\cdot}$ 1 n.

Unter der Voraussetzung, daß eine 0,01 n Kadmium-Chloridlösung etwa zu 10—30 % dissoziiert sein wird, ist

$Cd/Cd^{\cdot\cdot}$ 1 n = — 1,142 bis — 1,156 Volt.

$Zn|Zn^{\cdot\cdot}$ 1 n.

Nach Jones und Smith[1]) beträgt die Dissoziation einer 0,1 n Zinkchloridlösung etwa 6,5 %. Nehmen wir die 0,7 n Lösung zu 2—3 % dissoziiert an, so ergibt sich

$Zn/Zn^{\cdot\cdot}$ 1 n = — 1,434 bis — 1,440 Volt.

In der folgenden Tabelle sind wie bei Methylalkohol die ausgerechneten Normalpotentiale (auf Centivolt abgerundet) mit den Werten für Wasser verglichen und die Differenzen beigefügt.

Aus den Zahlenwerten ergibt sich, daß die Spannungsreihe auch in Äthylalkohol für die untersuchten Metalle die gleiche ist wie in Wasser, daß aber die Abweichungen relativ beträchtlicher sind als bei Methylalkohol (vgl. auch S. 60). Dies kann sicherlich der größeren Unsicherheit der Ionenkonzentrationen zugeschrieben werden.

[1]) Amer. chem. Journ. 23.

Metall	NP. Äth.-Alk.	NP. Wasser	Differenz
Ag	± 0	± 0	± 0
Hg	— 0,00 bis — 0,01	— 0,03	+ 0,03 bis + 0,02
Cu	— 0,56 bis — 0,57	— 0,45	— 0,11 bis — 0,12
Pb	— 0,93 bis — 0,95	— 0,90	— 0,03 bis — 0,05
Cd	— 1,14 bis — 1,16	— 1,20	+ 0,06 bis + 0,04
Zn	— 1,43 bis — 1,44	— 1,55	+ 0,12 bis + 0,11

C. Aceton.

Das von Kahlbaum bezogene Aceton I wurde lange über Chlorcalcium am Rückflußkühler erhitzt und fraktioniert. Silbernitrat ist in Aceton schwer löslich. Es wurde bei allen Messungen in 0,007 n Lösung verwandt.

Ag|Pb.

Auch Bleisalze sind in Aceton teils gar nicht, teils nur sehr schwer löslich. Das zur Verwendung kommende Bleinitrat wurde mit Aceton geschüttelt, und die Lösung dann zur Messung benutzt. Die Lösung war etwa 0.003 n und offenbar schon zu verdünnt, denn es ließ sich keine Konstanz erzielen. Die angegebenen Werte sind also nur Anfangswerte und durch öfteres Herein-

bringen der abgeschmirgelten Bleielektroden in die Lösung erhalten. Die beiden höchsten Werte sind als die wahrscheinlich richtigsten angegeben.

$Ag|Ag\ NO_3\ |\ Pb\ (NO_3)_2|Pb$

0,007 c. 0,003 a) 0,973 b) 0,975 V.

Ag-Cu.

$Ag|Ag\ NO_3\ |\ Cu\ Cl_2|Cu$

0,007 0,05.

Es gelang auch in diesem Falle nicht, Konstanz zu erzielen. Das Potential wurde nach Hereinbringen der Kupfermetallelektroden rapide kleiner. Die Anfangswerte, die man wie bei der vorigen Kette erhielt, indem man die Elektroden immer wieder abschmirgelte und in die Lösung zurückbrachte, hatten die Größenordnung 0,31 V.

(Ag-Hg.)

Merkuroverbindungen sind in Aceton unlöslich; Merkuriverbindungen konnten ebenfalls nicht zur Verwendung gelangen, da sie sich mit metallischem Quecksilber nach der Gleichung umsetzen:

$$Hg^{\cdot\cdot} + Hg = Hg_2^{\cdot\cdot}\ ^{1}).$$

Infolgedessen mußte auf die Messung dieser Ketten verzichtet werden.

Ag-Cd.

$Ag|Ag\ NO_3\ |\ Cd\ J_2|Cd$

0,007 0,009.

Diese Kette war ebenfalls recht wenig konstant, aber bei weitem nicht so inkonstant, wie die Kette Ag-Cu. Die erhaltenen Werte schwankten zwischen 0,913 und 0,920 Volt. Mittelwert 0,916 Volt. Die Elektroden bestanden aus etwa 13 %igem Amalgam.

[1]) cf. Diss. Vogt Gießen 1903.

Verwandte man dagegen Metallelektroden, so lagen die Werte merkwürdigerweise etwas höher, bei 0,925 — 0,930 V. Ein Grund hierfür kann nicht angegeben werden, da bei den Messungen in den Alkoholen eine derartige Differenz nicht bestand. Die Kette

$$\begin{array}{c} Ag|Ag\,NO_3 \;\;|\;\; Cd\,J_2|Cd \\ 0{,}007 \qquad 0{,}003 \end{array}$$

konnte wegen großer Inkonstanz nicht mehr gemessen werden. Die CdJ_2-Lösung war wahrscheinlich bereits zu verdünnt.

An dieser Stelle möge auch eine ähnliche Beobachtung erwähnt werden, wie sie von Eidmann[1]) gemacht wurde. Eidmann erwähnt dort die Bildung von Jodaceton infolge Einwirkung von Jod auf Lösungen von Quecksilberchlorid in Aceton. Dieselbe Einwirkung scheint beim Zusatz von Jod zu Lösungen von Kadmiumjodid, das in Aceton überaus löslich ist, einzutreten. Es werden große Mengen Jod sofort entfärbt und die Lösung bekommt den die Schleimhäute der Nase und des Auges heftig angreifenden Geruch des Jodacetons. Die Reaktion ist aber damit noch nicht zu Ende, denn nach einigen Tagen wird die Lösung tiefschwarz, der stechende Geruch ist verschwunden und an seine Stelle ein aromatischer Estergeruch getreten.

Ag-Zn.

$$\begin{array}{c} Ag|Ag\,NO_3 \;\;|\;\; Zn\,Cl_2|Zn \\ 0{,}007 \qquad 0{,}2 \end{array}$$

1,218 — 1,220 Volt.

$$\begin{array}{c} 0{,}007 \qquad 0{,}0095 \end{array}$$

a) 1,241 — 1,244 V. b) 1,244 Volt.

---

[1]) Diss. Giessen 1899.

Diese Ketten waren ziemlich gut konstant. Als Elektroden dienten sowohl Amalgame wie Metalldrähte.

Ag-Kalomelelektrode.

$+Ag|\underset{0,1}{Ag\,NO_3}$ — Kalomelelektrode in Wasser —: 0,574 V.
$\underset{0,1}{}$

Cd-Kalomelelektrode.

$-Cd|\underset{0,1}{CdJ_2}$ — Kalomelelektrode in Wasser +
$\underset{0,1}{}$

Die Werte waren wenig konstant; die Anfangswerte hatten die Größenordnung 0,35 Volt.

Ag-Ag.

$Ag|\underset{0,007}{Ag\,NO_3}\;|\;\underset{0,0035}{Ag\,NO_3}|Ag$

a) 0,016—0,017 V., b) 0,016—0,017 Volt.

Diese Konzentrationskette ist gut konstant. Die erhaltenen Werte deuten darauf hin, daß das Salz weitgehend dissoziiert ist. In Übereinstimmung damit steht seine beträchliche Leitfähigkeit, wobei allerdings die große Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in Aceton zu berücksichtigen ist. Die von Laszynski und Gorski[1]) gefundenen Werte seien hier angegeben.

v	μ_v
143,9	13,3
287,8	14,7
575,6	16,5

Da ein Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit nicht erreicht wurde, sind diese Zahlen zur Berechnung des Dissoziationsgrades dieser Lösungen nicht ausreichend.

(Pb-Pb.)

Diese Ketten waren wegen Inkonstanz nicht meßbar.

1) Z. f. Elektrochem. 1895.

(Cd-Cd.)

Diese Ketten waren wegen Inkonstanz nicht meßbar.

Zn-Zn.

Dagegen waren die Konzentrationsketten von Zinkchlorid ziemlich gut konstant.

$Zn\|Zn\,Cl_2$	$Zn\,Cl_2\|Zn$	
0,2	0,018	0,028—0,032 V.
0,1	0,018	a) 0,028—0,024 b) 0,026—0,028 V.
0,2	0,1	a) 0,004—0,006 b) 0,004—0,005 V.
0,018	0,006	0,013—0,014 V.

Diese Messungen wurden nur mit Metallelektroden ausgeführt.

Eine Umrechnung der gefundenen Werte auf die Normalpotentiale wurde infolge allzu großer Unsicherheit hinsichtlich der Kenntnis der Dissoziationsverhältnisse unterlassen. In der folgenden Tabelle sind die Normalpotentiale in Wasser mit den gemessenen Werten verglichen.

Me	P. Aceton	N. P. Wasser
Ag	± 0	± 0
Hg	—	—0,03
Cu	—0,31	—0,45
Pb	—0,98	—0,90
Cd	—0,92	—1,20
Zn	—1,22	—1,55

Wie man sieht, sind die Differenzen gegenüber Wasser bei Aceton beträchlicher als bei den Alkoholen. Im großen und ganzen ist aber die Spannungsreihe auch hier die gleiche; die Verschiebung von Kadmium und Blei ist möglicherweise eine Folge der verschiedenen Ionenkonzentrationen. (Siehe auch S. 60.)

D. Pyridin.

Als viertes und letztes Lösungsmittel gelangte Pyridin zur Verwendung, und zwar das reinste von Kahlbaum hergestellte Präparat; dieses wurde so, wie es war, benutzt; war der nicht allzu große Vorrat aufgebraucht, so wurden die Rückstände mit Kali getrocknet und wieder rektifiziert. Wegen des üblen Geruches wurde das vom Boden der Pyridinflasche aufsteigende Glasrohr mit einer Bürette, die an der Flasche befestigt war, zusammengeschmolzen und die Bürette oben mit einem $CaCl_2$-Röhrchen verschlossen.

Ag-Pb.

$$\underset{0{,}1}{Ag|Ag\,NO_3} \;|\; \underset{0{,}1}{Pb\,(NO_3)_2|Pb\ met.}$$

Die Kette war recht inkonstant. Sofort nach Hereinbringen der Bleielektrode fiel das Potential; infolgedessen wurden, wie üblich, zahlreiche Anfangswerte gemessen, die zwischen 0,37 und 0,39 Volt schwankten.

Ag-Ag.

Pyr. Wasser.

Siehe Flüssigkeitsketten.

Pb-Pb.

Pyr. Wasser.

$$+\ \underset{0{,}1\ Pyr.}{Pb|Pb\,(NO_3)_2} \;|\; \underset{0{,}1\ H_2O}{Pb\,(NO_3)_2|Pb}\ -$$

Diese Kette hat ein Potential von 0,086 bis 0,089 Volt. Blei in Pyridin ist Fällungselektrode, also positiv.

Ag-Cu.

$$Ag\,|\,Ag\,NO_3\ (0{,}1\ n)\ \|\ Cu\,Cl\,|\,Cu\ (0{,}14)$$

Da Kupferchlorid in Pyridin ziemlich schwer löslich ist, wurde diesmal das löslichere Kupferchlorür verwandt. Die Kette war ziemlich konstant: 0,591—0,593 Volt.

Ag-Hg.

Merkuroverbindungen konnten aus einem ähnlichen Grunde nicht verwandt werden, wie in Aceton; übergießt man nämlich eine Merkuroverbindung mit Pyridin, so entsteht sofort Merkurisalz und metallisches Quecksilber; wie es scheint, bilden also die Merkurisalze einen sehr stabilen Komplex mit Pyridin. Überhaupt tritt diese Komplexbildung in Pyridin in sehr hohem Maße auf; von fast allen Salzen die in Pyridin löslich sind, existieren Doppelverbindungen in festem Zustand[1]).

$+\,Ag\,|\,Ag\,NO_3\ \|\ Hg\,J_2\,|\,Hg\,-$

0,5	0,25	0,003—0,006 V.
0,25	0,25	a) direkt gegenein. 0,003 V. b) m. Na J als Zw. fl. 0,000 V.
0,25	0,1	a) direkt gegenein. 0,023 V. b) m. Na J als Zw. fl. 0,020 V.
0,1	0,01	0,045—0,050 V. wegen Unempfindlichkeit d. Galv. nicht genauer anzugeb.
0,05	0,0025	0,12—0,13 Volt, aus demselben Grunde nicht genauer anzugeben.

[1]) cf. z. B. Schröder, Diss., Gießen 1901. Habilationsschrift 1904.

Ag-Cd.

Kadmiumsalze sind in Pyridin nur sehr schwer löslich, so daß das zur Verwendung gelangende Jodkadmium nur in einer Konzentration von etwa 0,002 Mol pro Liter angewandt werden konnte. Daraus erklärt sich wohl auch die überaus große Inkonstanz der gemessenen Ketten.

$$\begin{array}{c} Ag\,|\,Ag\,NO_3 \;\;|\;\; Cd\,J_2\,|\,Cd \\ 0{,}25\ n \qquad c.\ 0{,}001 \end{array}$$

Der höchste Wert, als Anfangswert gemessen, betrug etwa 0,72 Volt. —

$$\begin{array}{c} Ag\,|\,Ag\,NO_3 \;\;|\;\; Cd\,J_2\,|\,Cd \\ 0{,}25 \qquad c.\ 0{,}002 \end{array}$$

Höchster Wert etwa 0,74 Volt.

Ag-Zn.

$$\begin{array}{c} Ag\,|\,Ag\,NO_3 \;\;|\;\; Zn\,Cl_2\,|\,Zn \\ 0{,}1 \qquad 0{,}125 \end{array}$$

Nach kurzer Zeit bildete sich auf der Zinkelektrode eine schwarze Schicht. Rotationselektroden hatten keinen Erfolg. Infolgedessen konnten auch hier nur die Anfangswerte bestimmt werden, die aber selbst ziemlich stark — von 0,813—0,865 V. differierten.

$$\begin{array}{c} Ag\,|\,Ag\,NO_3 \;\;|\;\; Zn\,Cl_2\,|\,Zn \\ 0{,}1 \qquad 0{,}011 \end{array}$$

Ebenso inkonstant war auch diese Kette. Der höchste Anfangswert lag bei etwa 0,9 Volt.

Zn-Zn.

Pyr. Wasser.

$$\begin{array}{c} +\ Zn\,|\,Zn\,Cl_2 \;\;|\;\; Zn\,Cl_2\,|\,Zn\ - \\ 0{,}1\ Pyr. \qquad 0{,}1\ H_2O \end{array}$$

Zink in Pyridin war positiv. Die erhaltenen Werte lagen sämtlich in den Grenzen 0,320—0,324 Volt.

Ag-Li.

Da anzunehmen war, daß selbst die ganz unedlen Metalle von Pyridin infolge Fehlens der H·Ionen nicht angegriffen werden würden, so wurde der Versuch gemacht, das Li-Potential zu bestimmen. Das Lithium wurde teils aus der Lithiumchloridlösung in Pyridin auf Platin gefällt, teils auch, um die Berührung mit der Luft zu vermeiden, direkt vor der Messung in der Kette selbst durch Elektrolyse niedergeschlagen. Es bildete einen grauen bis schwarzen, glatten, fest haftenden Überzug auf der Elektrode.

$$Ag\,|\,Ag\,NO_3\ \|\ Li\,NO_3\,|\,Li$$
$$0{,}1 \qquad\qquad 0{,}1$$

Die erste Messung war mehrere Stunden konstant: 3,185 Volt. Die bei der Wiederholung der Messung erhaltenen Werte waren dagegen inkonstant und auch erheblich kleiner; sie verringerten sich dann nach kurzer Zeit weiter: 3,033, 3,133, 3,093 Volt[1]).

Ag-Ag.

$$Ag\,|\,Ag\,NO_3\ \|\ Ag\,NO_3\,|\,Ag$$
$$0{,}25 \qquad\qquad 0{,}025$$
$$0{,}039 \text{ Volt.}$$
$$0{,}025 \qquad\qquad 0{,}0025$$
$$0{,}039 \text{ Volt.}$$
$$0{,}0025 \qquad\qquad 0{,}00125$$
$$0{,}014—0{,}015 \text{ Volt.}$$
$$0{,}00125 \qquad\qquad 0{,}00125 : 2$$
$$0{,}017 \text{ Volt (konstant).}$$

Über die Dissoziation dieser Lösung ist nichts sicheres auszusagen. Das Molekulargewicht ist nach den

[1]) Über die Leitfähigkeit von LiCl in Pyridin finden sich Angaben bei Lacszynski und Gorski (Z. f. Elektrochemie, 1897).

Messungen von Schmuilow[1]) normal, die Leitfähigkeit dagegen gut[2]):

v	μ_v
7,55	24,1
51,43	29,5
392,3	40,16
784,6	45,21

Ein Grenzwert wurde nicht erreicht.

Hg-Hg.

Hg | HgJ_2	HgJ_2 | Hg	
0,1	0,01	0,045 Volt
0,01	0,002	0,026—0,032 Volt.

Der letztere Wert kann wegen des allzu großen Widerstandes der Kette und der infolgedessen sehr geringen Empfindlichkeit des Galvanometers nicht genauer angegeben werden. Bei noch größerer Verdünnung der Quecksilberjodidlösung war aus diesem Grunde eine Messung überhaupt nicht mehr auszuführen. Sonst besaßen die Ketten ziemliche Konstanz. Bemerkenswert ist, daß die erhaltenen Werte viel größer sind als vollkommener Dissoziation entspricht. Das Molekulargewicht einer 0,1—0,3 %igen Lösung ist von Schmuilow[3]) nach der Siedepunktmethode zu 308,00 bestimmt worden. (Normales Molekulargewicht = 452,88.)

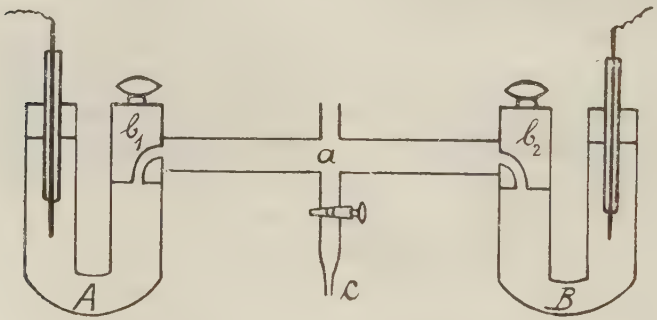
Da das Silber in der Spannungsreihe verschoben erscheint (cf. die Messung: Ag / Wasser — Ag / Pyridin bei den Flüssigkeitsketten), andererseits die Leitfähigkeit der Silbernitratlösung groß, das Molekulargewicht aber normal ist[4]) so lag die Vermutung nahe, daß zwar

[1]) Z. f. anorg. Chemie 15, 1897. [2]) Ref. Lincoln, Z. f. Elektrochemie 1899/1900. [3]) Z. f. anorg. Ch. 15, 1897. [4]) siehe Schmuilow, Z. f. anorg. Ch. 15, 1897.

das Silbernitrat erheblich dissoziiert sei, freie Ag-Ionen aber infolge Komplexbildung nur in sehr minimaler Konzentration vorhanden seien. Wenn wir annehmen, daß Silbernitrat in Pyridin nach folgender Gleichung dissoziiert sei:

$$(Ag\,NO_3)_2 \rightleftarrows Ag_2\,NO_3^{\cdot} + NO_3',$$

so würden wir durch diese Annahme das oben angegebene Verhalten dieser Lösungen ungezwungen erklären können. Um unsere Hypothese nachzuprüfen, wurden einige Überführungsversuche angestellt. Zur Messung wurde das in der folgenden Figur abgebildete Gefäß benutzt.



In den Kathodenraum A, sowie in den Mittelteil a wurde LiCl-Lösung, in den Anodenraum B Silbernitratlösung gefüllt. Die Hähne bei b_1 b_2 können A und B gegen a verschließen. Anode war ein Platin- resp. ein Silberdraht, Kathode ein Platindraht. Es wurde zunächst die Elektrolyse bei geschlossenem Hahn b_2 begonnen, dann der Hahn geöffnet. Nach einer Elektrolyse von etwa 1 Stunde mit 220 Volt Spannung wurde b_2 wieder geschlossen und aus c etwas Flüssig-

keit ausgefüllt; diese zeigte deutliche Nitratreaktion. Das ganze Gefäß wurde neu gefüllt, und der Versuch mit demselben Resultat wiederholt. Um festzustellen, ob etwa durch Diffusion Silbernitrat aus B nach a gekommen war, wurde der Versuch wiederholt und der Hahn b_2 ohne Elektrolyse längere Zeit offen gelassen; es zeigte sich aber, daß jetzt in a keine Nitratreaktion nachweisbar war. Die Anodenflüssigkeit färbte sich während der Elektrolyse infolge Einwirkung des sich entladenden NO_3' Ions auf das Pyridin tief-braun, sobald ein Platindraht die Anode bildete; hatte man dagegen einen Silberdraht als Anode benutzt, so blieb die Flüssigkeit klar, und das Silber löste sich auf. An der Kathode schied sich Li ab. Die Annahme der oben angegebenen Dissoziation des Silbernitrats in Pyridin scheint also durch diese Überführungsversuche eine Bestätigung zu erfahren. Ein normaler Siedepunkt, gute Leitfähigkeit und eine Verschiebung in der Spannungsreihe infolge minimaler Ag-Ionenkonzentration würde damit in Einklang stehen können. Ähnlich komplizierte Dissoziationsverhältnisse hat man vielleicht, wie aus den Messungen hervorzugehen scheint, auch bei Quecksilberjodid und Kupferchlorür zu erwarten. — Auf eine Umrechnung der erhaltenen Werte auf die Normalpotentiale ist aus demselben Grunde wie bei Aceton verzichtet worden. Die umstehende Tabelle vergleicht die gemessenen Werte mit den Normalpotentialen in Wasser.

Die Abweichungen sind bei Pyridin am größten, jedoch ist die Spannungsreihe mit Ausnahme der Verschiebung Pb-Cu, die aber sehr leicht eine Folge der komplizierten Dissoziationsverhältnisse sein kann, dieselbe.

Me	P. Pyridin	N. P. Wasser
Ag	± 0	± 0
Hg	± 0 bis −0,1	−0,03
Cu	−0,59	−0,45
Pb	c. −0,39	−0,9
Cd	c. −0,72	−1,20
Zn	−0,86	−1,55

In der folgenden großen Tabelle auf Seite 62 und 63 sind sämtliche gemessenen Werte zusammengefaßt.

Wie die Tabelle lehrt, sind die Potentialdifferenzen der untersuchten Metallpaare in den Alkoholen und auch in Aceton denen in Wasser nahe gleich. In der Einleitung ist auseinandergesetzt worden, daß die Hypothese, wonach das Verhältnis der Lösungstensionen der Metalle in zwei Lösungsmitteln gleich sein soll, nur dann zutreffend sein kann, wenn die spezifischen Verteilungskoëffizienten der Kationen für die betreffenden Lösungsmittel für alle Metalle dieselbe Größe haben. Dies trifft also offenbar, wie die Zahlen zeigen, für die Alkohole und Aceton und auch für flüssiges Ammoniak[1]) nahe zu. Will man diese Fälle verallgemeinern und also annehmen, daß das Verhältnis der Lösungstensionen im großen und ganzen vom Lösungsmittel unabhängig ist, so müßte man die konstatierten starken

[1]) Johnson und Wilsmore, Far. Soc. 1907.

Abweichungen in Pyridinlösungen auf außerordentlich starke Veränderungen der Ionenkonzentrationen der gelösten Salze schieben, was mit der Neigung des Pyridins zur Komplexbildung im Einklang stehen würde.

Wie bereits in der Einleitung bemerkt, sind in wässeriger und analog auch nichtwässeriger Lösung die Ionen mehr oder weniger mit dem Lösungsmittel verbunden. Da trotz dieser das Potential nicht beeinflussenden Komplexionen die Spannungsreihe durch die elektrolytischen Potentiale mit ziemlicher Richtigkeit dargestellt wird, so folgt daraus, daß entweder nur ein geringer oder ein ungefähr gleicher Bruchteil der Ionen mit den Lösungsmitteln verbunden ist. Die starke Abweichung der Pyridinlösungen, in der sicher weitgehende Verbindung der Ionen mit dem Lösungsmittel anzunehmen ist, scheint auf ersteres hinzudeuten. Oder es könnte die Hydratation etc., was durch Abegg und Bodländer[1]) schon wahrscheinlich gemacht wurde, sich den Lösungstensionen folgend abstufen, so daß ihre Reihenfolge, nur unter Alteration der Abstände, die richtige bliebe.

[1]) Z. f. anorg. Chemie 20, 1899.

	Pb *Ag*	*Cu* *Ag*	*Cd* *Ag*	*Zn* *Ag*	*Hg* *Ag*
Methyl-alkohol	0·01 0·1 ca. —0·961	0·01 0·1 — 0·416 0·0025 0·05 — 0·417	0·052 0·1 — 1·194 0·01 0·1 — 1·190 0·005 0·1 — 1·190 0·01 0·05 — 1·178	1·175 0·1 — 1·491 0·107 0·1 — 1·520	0·069 0·1 — 0·021
Äthyl-alkohol	0·042 0·1 — 0·877 0·005 0·1 — 0·933	0·158 0·1 — 0·54 bis — 0·55	0·066 0·1 — 1·125 0·01 0·1 — 1·134	0·064 0·1 — 1·143 bis — 1·145 0·7 0·1 — 1·392	0·027 0·1 + 0·014 0·01 0·1 + 0·010
Aceton	ca. 0·003 0·007 — 0·973 bis — 0·975	0·05 0·007 ca. 0·31	0·009 0·007 ca. — 0·920	0·2 0·007 — 1·219 0·0095 0·007 — 1·243	
Pyridin	0·1 0·1 — 0·38 bis — 0·39	ca. 0·07 0·1 ca. — 0·592	ca. 0·001 0·25 — 0·72 ? ca. 0·002 0·25 — 0·74 ?	0·125 0·1 ca. — 0·83 (?) 0·011 0·1 ca. — 0·9 (?)	0·25 0·5 0·004 0·25 0·25 0·001 0·25 0·1 0·021 0·1 0·01 ca. 0·048 0·05 0·0025 ca. 0·125
Wasser	0·01 0·1 — 0·948 0·0025 0·05 — 0·948	0·01 0·1 — 0·455 0·0025 0·05 — 0·452			
Differenz der Normal-potentiale in Wasser	ca. — 0·90	ca. — 0·45	ca. — 1·20	ca. — 1·55	ca. — 0·02

Außerdem wurden gemessen:

a) in Kombination mit der wässerigen Normalkalomelelektrode:

$+ Cd \mid$ 0·1 *Cd*-Salz in Aceton $= 0{\cdot}35$ Volt $\quad - Ag \mid$ 0·1 *Ag*-Salz in Äthylalkohol $= 0{\cdot}508$ Volt

$- Ag \mid$ 0·1 *Ag*-Salz in Methylalkohol $= 0{\cdot}525$ Volt $\quad - Ag \mid$ 0·1 *Ag*-Salz in Aceton $= 0{\cdot}574$ Volt

Ag	*Cu*	*Cd*	*Zn*	*Hg*	Lösungsmittel
0·1 0·05 **0·015**	0·01 0·0025 **0·014**	0·052 0·026 **0·002**	1·175 0·107 **0·028** (ber.)	0.069 $^1/_2$0.069 **0·001** 0.069 $^1/_4$0.069 **0·0022** $^1/_4$0.069 $^1/_{16}$0.069 **0·0026** $^1/_{16}$0.069 $^1/_{64}$0.069 **0·005**	Methylalkohol
0·1 0·05 **0·011** 0·05 0·025 **0·011** 0·025 0·0125 **0·015**		0·066 0·01 ca. **0·011** (ber.)		0·027 $^1/_2$0·027 **0·004** 0·027 $^1/_4$0·027 **0·010**	Äthylalkohol
0·007 0·0035 **0·016**			0·2 0·018 ca. **0·030** 0·1 0·018 **0·027** 0·2 0·018 **0·004** 0·018 0·006 **0·013**		Aceton
0·25 0·0025 **0·039** 0·025 0·0025 **0·039** 0·0025 0·00125 **0·014** 0·00125 0·000625 **0·017**				0·1 0·01 ca. **0·045** 0·01 0·002 ca. **0·029**	Pyridin

b) die Elemente:

+ *Pb*	0·1 $Pb(NO_3)_2$ Pyridin	0·1 $Pb(NO_3)_2$ Wasser	*Pb* — = 0·087 Volt
+ *Zn*	0·1 *Zn*-Salz Pyridin	0·1 *Zn*-Salz Wasser	*Zn* — = 0·322 Volt

Flüssigkeitsketten.

In der Einleitung war bereits darauf hingewiesen worden, daß die Potentiale, die an der Berührungsstelle der Lösungen eines Salzes in zwei verschiedenen Lösungsmitteln auftreten, beträchtliche Größen erreichen können. Folgendes Verfahren schien einen Weg zur einfachen experimentellen Messung von Flüssigkeitsketten zu versprechen. Wenn man z. B. die Ketten

$$Ag \mid Ag\,NO_3 \text{ in } H_2O \mid Ag\,NO_3 \text{ in Alk} \mid Ag$$

und:

$$Ag \mid Ag\,NO_3 \text{ in } H_2O \mid Ag\,NO_3 \text{ in Pyr.} \mid Ag\,NO_3 \text{ in Alk } Ag$$

mißt, und sie gegen einander schaltet, so erhält man folgende Kette:

$$Ag \mid Ag\,NO_3\ (H_2O) \mid Ag\,NO_3\ (Alk) \mid Ag\,NO_3\ (Pyr.) \mid Ag\,NO_3\ (H_2O)—Ag$$

Diese Kette lehrt uns also, da sich die beiden Elektrodenpotentiale aufheben, die Summe dreier Flüssigkeitspotentiale kennen. Einzelne Potentialsprünge sind natürlich auf diese Weise ebenso wenig zu eliminieren, wie es etwa gelingt, einzelne Potentialsprünge Metall-Metallion durch Kombinieren von galvanischen Elementen zu berechnen. Zur Messung kamen immer 0,1 n. Silbernitratlösungen in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Pyridin zur Verwendung, mit Ausnahme der zuletzt gemessenen Kette, deren (gesättigte) Silbernitratlösung in Aceton 0,02 n. war. Als Gefäß wurde das in der Einleitung beschriebene, aus 4 mit Hähnen verbundenen

Röhren bestehende Elektrodengefäß benutzt; in jedes Röhrchen wurde eine Silberelektrode gesteckt. Es konnten somit auch Ketten der Art

$$Ag \mid Ag\,NO_3 \;(H_2O) \;\vdots\; Ag\,NO_3 \;(Alk) \mid Ag \text{ etc.}$$

gemessen werden. Durch Kombinieren dieser Lösungen ergaben sich folgende Ketten, aus denen sich durch Gegen- oder Hintereinanderschalten auch alle denkbaren Kombinationen mit vier verschiedenen Lösungen (W, Py, Me, Ae) berechnen lassen.

	1	2	3	1
A:	W	Ae	Py	W
B:	W	Me	Py	W
C:	Ae	Me	Py	Ae
D:	W	Me	Ae	W
E:	W	Ae	Ao	W

(W = Wasser; Ae = Äthylalkohol; Py = Pyridin; Me = Methylalkohol; Ao = Aceton.)

Diese Art viergliedriger Ketten hat die Eigentümlichkeit, daß bei zyklischer Vertauschung ihrer 3 Elektrolyte bei Anwendung gleicher Elektrodenelektrolyten, z. B. statt der Reihenfolge 1, 2, 3, 1 etwa 2, 3, 1, 2, oder 3, 1, 2, 3, die E.M.K. ungeändert bleibt, da immer die beiden in den verschiedenen Fällen zwar verschiedenen Elektrodenpotentiale sich aufheben, die drei Flüssigkeitspotentiale aber gleich bleiben und gewissermaßen nur in verschiedener Reihenfolge addiert werden. Vertauscht man die beiden inneren Glieder, so bedingt das nur eine Umkehrung der Pole, während der Absolutbetrag der E. M. K. ungeändert bleibt.

Die ausgeführten Messungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt; es bedeutet z. B. gemäß dem Schema auf voriger Seite A 1, 2, 3, 1 die E.M.K. der Kette

Ag | W | Ae | Py | W | Ag

A 1, 2, die zweigliedrige Kette

Ag | W | Ae | Ag

usw. Die Vorzeichen geben den Ladungssinn des in der Zahlenbezeichnung voranstehenden Poles an, z. B. ist in der Kette A 2, 3 = + 0,580 die Elektrode in Elektrolyt 2 (Äthylalkohol) positiv gegen die in Elektrolyt 3 (Pyridin)

	A	B	C	D	E	
1, 2, 3, 1	+0,069	0,093	0,002	+0,020	+0,027	1, 2, 3, 1
1, 2, 3	+0,485	+0,510	+0,583	—0,079	—0,086	1, 2, 3
2, 3, 1	+0,163	+0,186	+0,018	+0,114	+0,117	2, 3, 1
2, 3	+0,580	+0,605	+0,601	+0,016	+0,007	2, 3
3, 1	—0,419	—0,419	—0,581	+0,097	+0,114	3, 1
1, 2	—0,095	—0,094	—0,016	—0,094	—0,095	1, 2
2, 3, 1, 2	+0,069					2, 3, 1, 2
3, 1, 2	—0,518					3, 1, 2

Die Ketten A B C D stehen untereinander in der Beziehung, daß A + C + D = B ist, wie sich bei näherer Betrachtung leicht erkennen läßt. Mit dem experimentellen Ergebnis stimmt diese Beziehung gut überein:

$$A + C + D = 0{,}069 + 0{,}002 + 0{,}020 = 0{,}091$$
$$B = 0{,}093.$$

Setzt man die Kette C (0,002 Volt) = 0 so ergibt sich bei näherer Betrachtung die Gleichheit folgender Ketten:

C 2, 1, 3 = C 2, 3
C 1, 2, 3 = C 1, 3
C 1, 3, 2 = C 1, 2

was auch mit den experimentellen Messungen gut übereinstimmt (die rechte Seite der zweiten Kette ist allerdings aus der Tabelle nicht zu ersehen).

Wie man aus den letzten Gleichungen ersieht, ändert das Dazwischenschalten von Äthylalkohol zwischen Methylalkohol und Pyridin, von Methylalkohol zwischen Äthylalkohol und Pyridin, sowie von Pyridin zwischen Äthylalkohol und Methylalkohol die E.M.K. dieser Ketten nicht. Es scheint also, daß der Potentialsprung Äthylalkohol-Methylalkohol klein, und der Potentialsprung Pyridin-Methylalkohol somit gleich dem Sprung Pyridin-Äthylalkohol ist.

Konfrontieren wir A 1, 2, 3, 1 mit B 1, 2, 3, 1 unter der Annahme: Äthylalkohol-Pyridin gleich Methylalkohol-Pyridin, so würde sich ergeben: Äthylalkohol-Wasser + Wasser-Methylalkohol gleich zirka 0,024, während direkt Äthylalkohol-Methylalkohol gleich 0,000 Volt ist. Die Zwischenschaltung von Wasser zwischen eine Methyl- und eine äthylalkoholische Silbernitratlösung würde also die letztere Lösung um etwa 0,024 Volt positiver machen.

Man ersieht daraus also auch, daß es nicht gleichgültig ist, ob man zwei Halbelemente direkt kombiniert oder ihre Potentialdifferenz bestimmt, indem man sie einzeln gegen eine Normalelektrode mit anderem Lösungsmittel mißt. Noch krasser als bei Me—Ae und Me—W—Ae liegt der Fall, wenn wir die Ketten

A 1, 3 = + 0,419,
A 1, 2 = — 0,095,

A 2, 3 = + 0,580 betrachten. Kombinieren wir Ag/Ae direkt mit Ag/Py, so erhalten wir + 0,580. Kombinieren wir sie dagegen durch Vermittelung von Ag/W, indem wir also Ag/W gegen Ag/Py und Ag/W gegen Ag/Ae bestimmen und nun subtrahieren, so erhalten wir + 0,514, einen Wert also, der um 66 Mv. (dem Wert der Kette A 1231) gegen den ersten verschieden ist. Für die Ketten

B 1, 3 = + 0,419,

B 1, 2 = — 0,094,

B 2, 3 = + 0,605 wird der Unterschied zwischen den beiden Kombinationsweisen noch größer. Kombinieren wir Ag/Py mit Ag/Me, so bekommen wir + 0,419 — (— 0,094) = + 0,513, durch direkte Kombination dagegen + 0,605. Der Unterschied beträgt also 92 Mv (gleich der Flüssigkeitskette B 1231) etc. Durch diese Zahlen wird auch der Einwand entkräftet, den man vielleicht zugunsten der erwähnten Messungen von Carrara machen könnte, daß sich nämlich bei der Kombination der durch Vermittelung der wässerigen Kalomelelektrode erhaltenen Potentiale die Flüssigkeitspotentiale aufheben könnten. Dies ist also durchaus nicht der Fall.

Es ist dies nur eine Illustration der schon von Nernst theoretisch abgeleiteten und experimentell bewiesenen Tatsache, daß für Flüssigkeitsketten keine Spannungsreihe gilt. Im übrigen sieht man, daß sowohl, wenn Wasser, wie wenn Pyridin mit den anderen nichtwässerigen Lösungen von Silbernitrat kombiniert wird, recht beträchtliche Flüssigkeitspotentiale auftreten, die die Versuche früherer Autoren illusorisch machen, mit Hilfe der Nernstschen Formel aus Ketten des-

selben Elektrolyten in zwei verschiedenen Lösungsmitteln ohne weiteres das Konzentrationsverhältnis der potentialbestimmenden Ionen zu berechnen.

Oxydations-Reduktionspotentiale in Pyridin.

Es wurde bereits angedeutet, daß Nernsts Ansicht, wonach die Platinelektrode, die zur Messung eines Oxydations-Reduktionspotentials dient, als Gaselektrode aufzufassen sei, nicht unbedingt notwendig zur Erklärung zu sein scheint, da in Pyridinlösungen keine $H^{\cdot}$ resp. O'' Ionen zur Verfügung stehen. Zur Messung wurden Kupferchlorid und Kupferchlorür, sowie Ferrichlorid und Ferrochlorid verwandt. Es wurde besonders bei diesen Messungen jeder Zutritt von Luftfeuchtigkeit sorgfältig zu vermeiden gesucht. Als Ferrichlorid wurde das sublimierte Salz verwendet, das Ferrochlorid wurde hergestellt durch Zusammengießen konzentrierter Lösungen von Ferrichlorid in Pyridin und wasserfreiem Zinnchlorür in Pyridin, es bildet sich hierbei ein gelber Niederschlag von $FeCl_2 + x$Pyridin[1]), der, in Pyridin gelöst, zur Messung benutzt wurde. Die Konzentration wurde durch Titration mit Kaliumpermanganat festgestellt.

Cupri-Cupro in Pyridin.

a) $+$ Ag $AgNO_3$ | Cu Cl_2 0,02 ges. | Pt
0,1 Cu Cl 0,15 |

a) 0,028 — 0,030 V. b) 0,028 V. (konstant).

b) $+$ Ag|Ag NO_3 | Cu Cl_2 0,02 | Pt
0,1 Cu Cl 0,04 |

a) 0,010 b) 0,010 V. (konstant).

c) $+$ Ag|Ag NO_3 | Cu Cl_2 0,01 | Pt
0,1 Cu Cl 0,04 |

0,022 Volt (konstant).

[1]) Schröder, Diss. Gießen 1901.

$$\text{d)} - Ag \left| \begin{matrix} Ag\,NO_3 \\ 0{,}1 \end{matrix} \right| \begin{matrix} Cu\,Cl_2\ 0{,}02 \\ Cu\,Cl\ \ 0{,}01 \end{matrix} \Bigg| Pt.$$

Die Konstanz war in diesem Falle nicht gut; wahrscheinlich war die Kupferchlorürlösung schon zu verdünnt. Der anfängliche Wert betrug 0,008—0,010 Volt, nach vier Stunden war der Wert auf 0,015, nach 20 Stunden auf 0,035 Volt gestiegen. Zu gleicher Zeit wurden auch einige Konzentrationsketten gemessen.

$$- Pt \left| \begin{matrix} Cu\,Cl_2\ 0{,}02 \\ Cu\,Cl\ \ 0{,}15 \end{matrix} \right| \begin{matrix} Cu\,Cl_2\ 0{,}02 \\ Cu\,Cl_2\ 0{,}04 \end{matrix} \Bigg| Pt +$$

0,016 V. (konstant).

$$- Pt \left| \begin{matrix} Cu\,Cl_2\ 0{,}02 \\ Cu\,Cl\ \ 0{,}15 \end{matrix} \right| \begin{matrix} Cu\,Cl_2\ 0{,}02 \\ Cu\,Cl\ \ 0{,}01 \end{matrix} \Bigg| Pt +$$

0,038 Volt.

Dieser Wert war natürlich aus dem oben angegebenen Grunde auch nicht konstant. Die — nicht gemessene — Konzentrationskette

$$- Pt \left| \begin{matrix} Cu\,Cl_2\ 0{,}02 \\ Cu\,Cl\ \ 0{,}04 \end{matrix} \right| \begin{matrix} Cu\,Cl_2\ 0{,}02 \\ Cu\,Cl\ \ 0{,}01 \end{matrix} \Bigg| Pt +$$

müßte etwa die E. M. K. 0,02 Volt haben. Will man aus diesen Zahlenwerten das Normalpotential $Cu^{\cdot\cdot}$-$Cu^{\cdot}$ berechnen, so stößt man wiederum auf Schwierigkeiten hinsichtlich der Berechnung des Dissoziationsgrades. Das Molekulargewicht von Kupferchlorid ist von Schmuilow[1]) mit Hilfe der Beckmannschen Siedemethode als normal berechnet worden. Die Leitfähigkeit ist nach Ley[2]) gering: Für $v = 30$ ist $\mu_v = 0{,}05$! Das Molekulargewicht von Kupferchlorür ist ebenfalls von Schmuilow festgestellt worden. Die gefundenen Zahlen geben aber keinen Aufschluß über die Disso-

[1]) Z. f. anorg. Chemie 15. 1897. [2]) Z. f. phys. Chemie 22.

ziation des Salzes. Nehmen wir an, daß die Dissoziation einer ges. 0,02 normalen Kupferchloridlösung und einer nahezu ges. 0,15 n. Kupferchlorürlösung einigermaßen gleich ist, so berechnet sich das Normalpotential

$$NP = -0{,}028 - 0{,}059 \log \frac{0{,}02}{0{,}15} = +0{,}024 \text{ V.}$$

(Ag|Ag NO_3 0,1n = 0), für b wird NP = + 0,007.

Da der Dissoziationsgrad der 0,04 n. Kupferchlorürlösung größer sein wird als der der 0,15 n. Lösung, so muß sich dieser Wert dem ersten noch nähern. Für c wird NP = + 0,014 Volt. Da die Dissoziation der 0,01 n. Kupferchloridlösung größer sein wird, als die einer 0,02 n. Lösung, so ist dieser Wert wahrscheinlich ebenfalls etwas zu klein. Die Berechnung des Wertes NP aus d ergibt — 0,007. Die Konstanz der Kette d war, wie oben bemerkt, schlecht, so daß dieser Wert wohl der am wenigsten wahrscheinliche ist. Berechnet man dagegen NP mit Hilfe des Wertes, den die Kette d nach 20 Stunden zeigte, so erhält man NP = + 0,017 in besserer Übereinstimmung.

Jedenfalls ruft in allen Fällen eine Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses $Cu^{\cdot\cdot}$-$Cu^{\cdot}$ die von der Theorie geforderte Richtungsänderung der elektromotorischen Kraft hervor.

Ferri-Ferro in Pyridin.

a) — Ag/Ag NO_3 | $Fe Cl_3$ 0,0545 / 0,1 | $Fe Cl_2$ 0,015 | Pt +

a) 0,324 V. b) 0,328 V. (konstant).

b) — Ag/Ag NO_3 | $Fe Cl_3$ 0,0817 / 0,1 | $Fe Cl_2$ 0,0115 | Pt +

a) 0,349 V. b) 0,350 V. (konstant).

c) $-\ Ag|Ag\,NO_3$ 0,1 | $Fe\,Cl_3$ 0,0272 / $Fe\,Cl_2$ 0,019 | Pt +

0,300 Volt (konstant).

Es wurden auch einige Konzentrationsketten gemessen

$-\ Pt$ | $Fe\,Cl_3$ 0,0545 / $Fe\,Cl_2$ 0,015 | $Fe\,Cl_3$ 0,0817 / $Fe\,Cl_2$ 0,0115 | Pt +

0,024 V. (konstant).

$+\ Pt$ | $Fe\,Cl_3$ 0,0545 / $Fe\,Cl_2$ 0,015 | $Fe\,Cl_3$ 0,0272 / $Fe\,Cl_2$ 0,019 | Pt —

0,025 Volt (konstant).

$+\ Pt$ | $Fe\,Cl_3$ 0,0817 / $Fe\,Cl_2$ 0,0115 | $Fe\,Cl_3$ 0,0272 / $Fe\,Cl_2$ 0,019 | Pt —

0,049 Volt (konstant).

Über die Dissoziation von Ferri- resp. Ferrochlorid in Pyridin läßt sich ebenfalls nichts aussagen. Molekulargewichtsbestimmungen von Schmuilow[1]) geben keinen Aufschluß darüber, ebensowenig Leitfähigkeitsmessungen, die Lincoln[2]) an Ferrichlorid vorgenommen hat; die molekulare Leitfähigkeit nimmt sogar mit steigender Verdünnung stark ab. Man sieht aber auch hier bei Betrachtung der Zahlen, daß die Verschiebung der elektromotorischen Kraft in dem richtigen Verhältnis zur Änderung des Konzentrationsverhältnisses $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-$Fe^{\cdot\cdot}$ steht. Berechnet man nämlich das Normalpotential, wie bei Cupri-Cupro, direkt mit Hilfe der Salzkonzentrationen, so erhält man ($Ag/Ag\,NO_3$ 0,1 n. = 0) aus

a NP = +0,293 Volt
b NP = +0,300 „
c NP = +0,291 „

Die absoluten Werte der Normalpotentiale sind natürlich nicht bestimmbar, weil die Lage des Potentials

[1]) Z. f. anorg. Ch. 15, 1897; [2]) Z. f. Elektrochemie 1899/1900.

$Ag/Ag\,NO_3$ 0,1 n. unbekannt ist. Man kann jedoch die Werte in Wasser und Pyridin ungefähr miteinander vergleichen. Die Kette

$$Ag\,|\,Ag\,NO_3\ 0{,}1\ n\ Py\ \|\ Ag\,NO_3\ 0{,}1 n\,H_2O\,|\,Ag$$

war etwa = 0,42 Volt. Vernachlässigen wir die Flüssigkeitskette für eine erste grobe Annäherung, so würde also das Silbernormalpotential (1 normal an Salz, nicht Ionen) bezogen auf H/1 n. $H^{\cdot}$, um etwa 0,42 Volt negativer sein als in Wasser. In diesem ist es +0,78 Volt, sonach wird das Silberpyridinnormalpotential (1 normal an Salz) etwa +0,36 Volt. Mit diesen Werten ergeben die obigen Messungen als ungefähre Normalpotentiale, bezogen auf die H-Elektrode folgende Zahlen:

Elektrode	in Pyridin Volt	in Wasser Volt
$Pt \mid \begin{matrix} -Cu^{II} \\ -Cu^{I} \end{matrix}$	+0,37	+0,20[1])
$Pt \mid \begin{matrix} -Fe^{III} \\ -Fe^{II} \end{matrix}$	+0,66	+0,74[2])

Die Werte in Pyridin und Wasser liegen für die Ferri-Ferroelektrode einander so nahe, wie man angesichts der Flüssigkeitskette und der Verschiedenheiten der Ionisation nur erwarten kann. Die Cupri-Cuproelektrode ist in Pyridin zwar auch nicht sehr weit von ihrem Wert in Wasser entfernt, sie ist um 0,17 Volt oxydationskräftiger. Diese Verschiebung entspricht ganz dem Umstand, daß Pyridin ein starker

[1]) Vgl. Z. f. Elektroch. 9 (1903), S. 570.
[2]) Maitland, dto. 12 (1906), S. 268.

Komplexbildner und Cuproion nach den Erfahrungen von Bodländer und Storbeck[1]) an wässerigen Lösungen schwächer und geneigter zur Komplexbildung als Cupriion ist.

Die Potentialbildung an den unangreifbaren Platinelektroden geht also in Pyridin anscheinend ohne intermediäre Beteiligung des Lösungsmittels vor sich; es bleibt kaum eine andere ungezwungene Annahme übrig, als daß das Elektrodenmetall lediglich die Umladungsstätte für die verschiedenwertigen Ionen der Oxydations- und Reduktionsstufe bietet. Diese Anschauung könnte demnach neben der Nernst'schen auch für wässerige Lösungen bestehen.

[1]) Z. f. anorg. Ch. 31, 1903.

Nachtrag.

Die angeführten Potentialmessungen machen es, wie bereits oben auseinander gesetzt worden ist, wahrscheinlich, daß die Differenz der Normalpotentiale der Metalle, d. h. also das Verhältnis ihrer Lösungstensionen vom Lösungsmittel unabhängig ist. Es liegt nun der Gedanke nahe, diese Theorie auch auf die Anionenbildner, die Metalloide auszudehnen. Betrachten wir z. B. Silber und Jod, so würde die Gültigkeit unserer Theorie die Konstanz der Differenz der Normalpotentiale von Silber und Jod in verschiedenen Lösungsmitteln voraussetzen. Zunächst sei bemerkt, daß in diesem Falle nicht das Verhältnis der Lösungstensionen, sondern ihr Produkt in Frage kommt:

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{P_{Ag}} - \frac{RT}{nF} \ln P_J = - \frac{RT}{nF} \ln P_{Ag} \cdot P_J,$$

P_{Ag} und P_J bedeuten hierin die Lösungstensionen von Silber und Jod. Wir können nun leicht die maximale Arbeit, die bei der Bildung von Jodsilber aus Jod und Silber zu gewinnen ist, auf elektrischem Wege erhalten, wenn wir die elektromotorische Kraft der Kette:

Silber|gesättigte Lösung von Jodsilber|Jod

messen. Da die maximale Arbeit vom Lösungsmittel, in dem der Vorgang sich abspielt, unabhängig sein muß, so muß auch die elektromotorische Kraft einer solchen Kette die gleiche sein, was für ein Lösungsmittel wir immer nehmen mögen. Nehmen wir als Lösungsmittel z. B. Wasser und Äthylalkohol, so ergibt sich also die Gleichheit folgender Ausdrücke:

$$\frac{RT}{nF} \ln \frac{Ag^{\cdot}_{I}}{P_{AgI}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{JI}}{J'_{I}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{Ag^{\cdot}_{II}}{P_{AgII}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{JII}}{J'_{II}}$$

$Ag^{\cdot}_{I}$ J'_{I} bedeuten hierin die Konzentration der Silber- resp. Jodionen in Wasser, $Ag^{\cdot}_{II}$ J'_{II} die entsprechenden Werte in Äthylalkohol; die P-Werte stellen die Lösungstensionen dar. Durch Umformung geht die Gleichung über in:

$$\ln \frac{Ag^{\cdot}_{I} \cdot J'_{I}}{P_{Ag\,I} \cdot P_{JI}} = \ln \frac{Ag^{\cdot}_{II} \cdot J'_{II}}{P_{AG\,II} \cdot P_{J\,II}}$$

$Ag^{\cdot}_{I} \cdot J'_{I}$ und $Ag^{\cdot}_{II} \cdot J'_{II}$ sind die Löslichkeitsprodukte von Jodsilber in Wasser und Äthylalkohol; setzt man ihre Werte L_I und L_{II} in die Gleichung ein, so erhält man:

$$\ln \frac{L_I}{P_{Ag\,I} \cdot P_{J\,I}} = \ln \frac{L_{II}}{P_{AgII} \cdot P_{J\,II}}$$

oder

$$\frac{P_{Ag\,I} \cdot P_{J\,I}}{P_{AgII} \cdot P_{J\,II}} = \frac{L_I}{L_{II}}$$

Wir sehen also: Die Differenz der Normalpotentiale von Silber und Jod kann nur dann vom Lösungsmittel unabhängig sein, wenn diese Unabhängigkeit auch für das Löslichkeitsprodukt besteht. Es ist nun von vornherein recht unwahrscheinlich, daß diese notwendige Konsequenz zutreffen wird. Um aber experimentell wenigstens in einem Fall darüber entscheiden zu können, wurden folgende Konzentrationsketten gemessen:

Ag | 0,1 n. $AgNO_3$ in Äthylalkohol | 0,01 n. K J ges. mit Ag J in Äthylalkohol | Ag

Ag | 0,1 n. $AgNO_3$ in Äthylalkohol | 0,001 n. K J ges. mit Ag J in Äthylalkohol. | Ag

Man sieht leicht ein, daß — abgesehen von der verschiedenen Dissoziation der Silbernitrat- und Jodkalium-

lösungen in Wasser und Äthylalkohol — die elektromotorische Kraft dieser Ketten die gleiche sein muß, wie in den entsprechenden wässerigen Kombinationen, wenn das Löslichkeitsprodukt von Jodsilber in Wasser und Alkohol identisch ist. Umgekehrt kann aus den verschiedenen Werten der Potentialdifferenzen das Löslichkeitsprodukt von Jodsilber in Äthylalkohol berechnet werden, da der betreffende Wert für Wasser bekannt ist.

Die elektromotorische Kraft der Ketten betrug 0,891 resp. 0,862 Volt. Aus ersterem Werte berechnet sich unter Berücksichtigung, daß eine 0,1 n. $AgNO_3$-Lösung in Äthylalkohol zu etwa 24 % dissoziiert ist (s. o.) und unter der Annahme, daß der Dissoziationsgrad einer 0,01 n. KJ-Lösung ca. 30—40 % beträgt, das Löslichkeitsprodukt des Jodsilbers in Äthylalkohol zu ungefähr 10^{-19}; der Wert für Wasser ist etwa $2 \cdot 10^{-16}$, der Unterschied zwischen beiden also bedeutend. Der Wert der zweiten Kette führt zu dem gleichen Werte für das Löslichkeitsprodukt, wenn man die Dissoziation der 0,001 n. KJ-Lösung als fast vollständig annimmt.

Der Unterschied der Normalpotentiale von Jod und Silber in Wasser und Äthylalkohol ist also, wie aus der ziemlich erheblichen Verschiedenheit der Löslichkeitsprodukte hervorgeht, durchaus nicht gleich. Unsere Verallgemeinerung bestätigt sich also zunächst nur für Metalle, was auch bei der Verschiedenartigkeit der einatomigen Metall- und mehratomigen Halogen-Molekeln vorauszusehen war. Ob eine Konstanz für Anionenbildner unter sich besteht, wäre leicht zu prüfen durch Messungen von Ketten der Art:

Jod	Jodkalium in Alkohol etc.	Bromkalium in Alkohol etc.	Brom.

Lebenslauf.

Ich, Joseph Neustadt, jüd. Konfession, bin am 7. September 1884 zu Breslau als Sohn des Fabrikbesitzers Hermann Neustadt geboren. Von Ostern 1891 ab besuchte ich das König Wilhelms-Gymnasium zu Breslau und verließ dasselbe Ostern 1903 mit dem Zeugnis der Reife, um Ingenieur zu werden. Nach zwei an den technischen Hochschulen zu Darmstadt und Charlottenburg verbrachten Semestern wendete ich mich jedoch dem Studium der Naturwissenschaften, speziell dem der Chemie, an der Universität Breslau zu. Am 23. Juni 1906 bestand ich die Verbandsprüfungen, am 21. Juli 1909 das Examen rigorosum.

In Breslau hörte ich die Vorlesungen folgender Dozenten:

Abegg, Ahrens, Baumgartner, Borne, †Ebbinghaus, †Freudenthal, Frech, Herz, Hintze, Ladenburg, O. E. Meyer, J. Meyer, Sackur, Volz.